CH 628 627 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 D 319/04
A 01 N 43/32

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11) 628 627

(21) Gesuchsnummer: 10616/77

(22) Anmeldungsdatum: 31.08.1977

(30) Priorität(en): 31.08.1976 US 719311
30.06.1977 US 811918

(24) Patent erteilt: 15.03.1982

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.03.1982

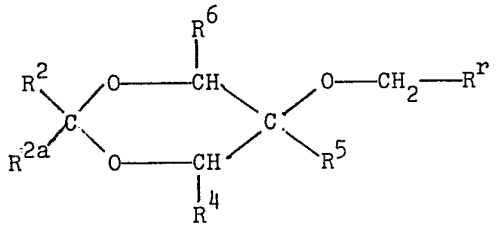
(73) Inhaber:
FMC Corporation, Philadelphia/PA (US)

(72) Erfinder:
Marvin Joseph Konz, Lockport/NY (US)

(74) Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

(54) Herbizides Mittel.

(57) Das herbizide Mittel enthält mindestens ein 1,3-Dioxan der Formel:

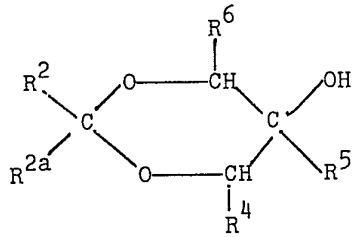


(I)

sowie ein Streckmittel.

Zum Verhindern und Zerstören von unerwünschtem Pflanzenwuchs bringt man auf die zu schützende Stelle eine herbizid wirksame Menge eines 1,3-Dioxans der Formel I auf.

Zur Herstellung von 1,3-Dioxanen der Formel I behandelt man ein substituiertes 5-Hydroxy-1,3-dioxan der Formel:



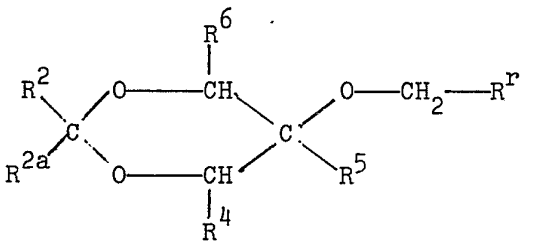
(II)

mit einer Alkalimetallbase in einem Lösungsmittel. Man setzt das erhaltene Alkalimetallalkoholat dann mit einer Verbindung der Formel R^r-CH_2-Cl oder R^r-CH_2-Br um. Schliesslich trennt man das Produkt der Formel I aus dem Reaktionsgemisch ab.

In den Formeln haben R^2, R^{2a}, R^4, R^5, R^6 und R^r die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen. Die Gruppierung -OCH_2-R^r bzw. die Hydroxylgruppe ist cisständig zu R^2, wenn dieses kein Wasserstoff ist.

PATENTANSPRÜCHE

1. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein 1,3-Dioxan der Formel:



(I)

worin R^2 Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Cyanoalkyl oder Phenyl bedeutet und R^{2a} Wasserstoff ist oder R^{2a} und R^2 zusammen unter Bildung einer Spirostruktur eine zweiwertige Polymethylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen, R^4 Alkyl, Halogenalkyl oder Cyanoalkyl bedeutet, R^5 Wasserstoff oder Alkyl ist, R^6 Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl oder Cyanoalkyl darstellt, R^r Phenyl, Furyl, Pyridyl, Thienyl oder durch einen oder zwei aus Chlor, Fluor und Methyl gewählte Substituenten substituiertes Phenyl bedeutet und die Gruppierung $-OCH_2-R^r$ cis-ständig zu R^2 ist, wenn dieses kein Wasserstoff ist, sowie ein Streckmittel enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl oder Cyanoalkyl bedeutet, R^{2a} Wasserstoff ist, R^4 Alkyl, Halogenalkyl oder Cyanoalkyl darstellt, R^5 Wasserstoff oder Alkyl ist und R^6 Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl oder Cyanoalkyl darstellt.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 Alkyl, R^5 Wasserstoff und R^6 Wasserstoff oder Alkyl ist.

4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 und R^6 Wasserstoff sind.

5. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 Alkyl und R^6 Wasserstoff ist.

6. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 Halogenalkyl und R^6 Wasserstoff ist.

7. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 Cyanoalkyl und R^6 Wasserstoff ist.

8. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 und R^6 Alkyl sind.

9. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^r Phenyl oder durch einen oder zwei aus Chlor, Fluor und Methyl gewählte Substituenten substituiertes Phenyl ist.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass R^4 Alkyl, R^5 Wasserstoff und R^6 Wasserstoff oder Alkyl ist.

11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 und R^6 Wasserstoff sind.

12. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 Alkyl und R^6 Wasserstoff ist.

13. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 Halogenalkyl und R^6 Wasserstoff ist.

14. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 Cyanoalkyl und R^6 Wasserstoff ist.

15. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 und R^6 Alkyl sind.

16. Verfahren zum Verhindern und Zerstören von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die zu schützende Stelle eine herbizid wirksame Menge eines 1,3-Dioxans der im Anspruch 1 angegebenen Formel I aufbringt.

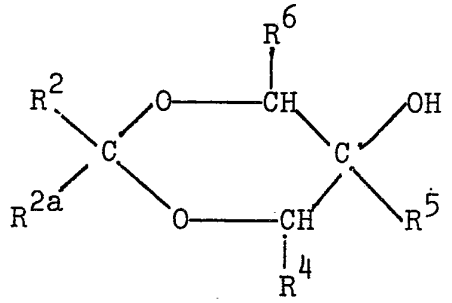
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die zu schützende Stelle ein mit Sojabohnen bepflanztes Feld ist.

18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die zu schützende Stelle ein mit Baumwolle bepflanztes Feld ist.

19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die zu schützende Stelle ein mit Erdnüssen bepflanztes Feld ist.

20. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die zu schützende Stelle ein mit Weizen bepflanztes Feld ist.

21. Verfahren zur Herstellung von 1,3-Dioxanen der im Anspruch 1 angegebenen Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man ein substituiertes 5-Hydroxy-1,3-dioxan der Formel:



(II)

worin die Hydroxylgruppe cis-ständig zu R^2 ist, wenn dieses kein Wasserstoff ist, mit einer Alkalimetallbase in einem Lösungsmittel behandelt, das erhaltene Alkalimetallalkoholat dann mit einem Arylmethyl- oder Heteroarylmethylchlorid oder -bromid der Formel R^r-CH_2-Cl bzw. R^r-CH_2-Br umsetzt und das Produkt aus dem Reaktionsgemisch abtrennt.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Natriumverbindung als Alkalimetallbase verwendet.

Der Erfindung bezieht sich auf ein herbizides Mittel, ein Verfahren zum Verhindern und Zerstören von unerwünschtem Pflanzenwuchs und ein Verfahren zur Herstellung der als Wirkstoffe verwendeten 1,3-Dioxane.

In der 2- und 5-Stellung des Dioxanrings substituierte herbizide 1,3-Dioxane sind aus der CH-PS Nr. 578 302 bekannt. Ferner sind 5-substituierte 1,3-Dioxane, die in der 2-Stellung unsubstituiert sind, bekannt. Bei den bisher beschriebenen 1,3-Dioxanen sind somit die 4- und 6-Stellung unsubstituiert.

Es wurde nun gefunden, dass durch Substitution der 4-Stellung oder der 4- und 6-Stellung von bekannten herbiziden 1,3-Dioxanen, z.B. mit einem niederen Alkylrest, deren herbizide Wirksamkeit beibehalten und gefördert werden kann. Die neuen 4-substituierten 1,3-Dioxane besitzen im Vergleich zu den bekannten 4-unsubstituierten Dioxanen eine unerwartet hohe herbizide Aktivität.

Die bevorzugten erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen haben bei Aufbringungsmengen, die die Hälfte bis ein Achtel der Aufbringsmengen, bei der eine bevorzugte Verbindung aus der CH-PS Nr. 578 302 gegen Gräser und unerwünschte Pflanzenspezies 100% Wirkung hat, betragen, 100% Wirkung gegen Gräser und unerwünschte Pflanzenspezies. Die vorliegenden bevorzugten Verbindungen stellen daher einen grösseren Sicherheitsfaktor zwischen der zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzenspezies erforderlichen Aufbringungsmenge und der Aufbringungsmenge, bei der erwünschte Pflanzenspezies (Limabohne, Lattich, Senf, Sojabohnen, Baumwolle, Weizen, Zuckerrüben, Tomaten, Safflor, Erdnüsse und Raps) phytotoxische Wirkungen zu zeigen beginnen, zur Verfügung. Eine bevorzugte Verbindung nach

dem Stande der Technik ist in den Tabellen I und II als «Standard zum Vergleich» bzw. «Vergleichsstandard D» bezeichnet. Dies erlaubt einen direkten Vergleich, der den Vorteil der vorliegenden Erfindung gegenüber dem Stand der Technik zeigt.

In bevorzugten erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen enthält die Alkylkomponente der Substituenten R^2, R^4 bzw. R^6 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^2 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Chlormethyl-, Brommethyl-, Cyanmethyl-, 2-Cyanäthyl- oder Methoxymethylgruppe bedeutet, $R^{2'}$ ein Wasserstoffatom ist, R^4 eine Methyl-, Äthyl- oder Propylgruppe darstellt, R^5 ein Wasserstoffatom ist, R^6 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-, Äthyl- oder Propylgruppe bedeutet, R^r eine Phenylgruppe ist und n den Wert 0, 1 (wobei X in der 2-Stellung des Phenylrings steht) oder 2 hat (wobei X in der 2- und 6-Stellung des Phenylrings steht).

Während $R^{4'}$ und $R^{6'}$ stets Wasserstoffatome sind und R^4 stets ein Alkylrest ist, können R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoffatome oder Alkylreste sein. Es sind daher die folgenden vier möglichen Kombinationen möglich:

	R^4	R^5	R^6	theor. Anzahl von Stereoisomeren
(a)	Alkyl	H	H	4
(b)	Alkyl	Alkyl	H	4
(c)	Alkyl	H	Alkyl	6
(d)	Alkyl	Alkyl	Alkyl	6

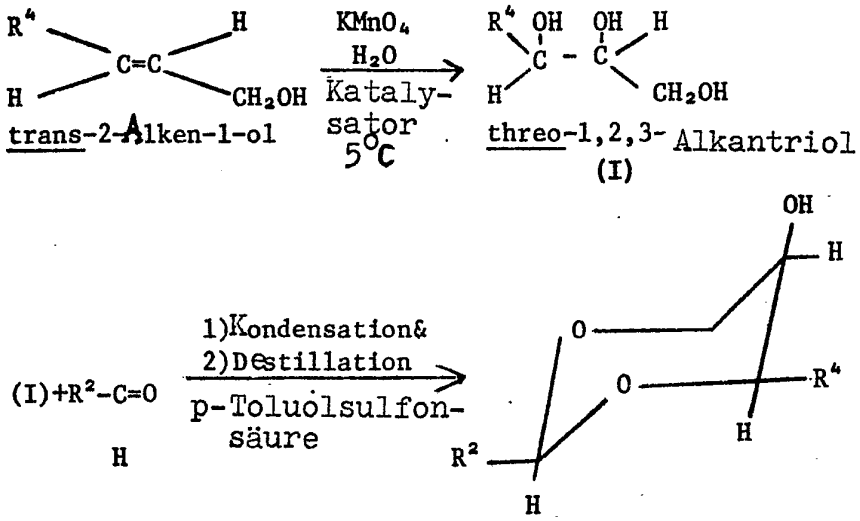
Nimmt man R^2 als Bezugsgruppe, so können die Benzyloxy-, Furylmethoxy-, Pyridiylmethoxy- oder Thienylmethoxygruppe in der 5-Stellung entweder axial (cis) oder äquatorial (trans) orientiert sein. Falls R^4 und R^6 Alkylreste sind, können diese ebenfalls entweder xial oder äquatorial zu der Bezugsgruppe orientiert sein. Die Anzahl der möglichen Stereoisomeren ist weit grösser als die Anzahl der möglichen Substitutionen. Für (a) gibt es vier mögliche Stereoisomere, für (b) vier mögliche Stereoisomere, für (c) sechs mögliche Stereoisomere und für (d) sechs mögliche Stereoisomere. Obwohl somit für die vier Substitutionsisomeren (a), (b), (c) und (d) 20 Stereoisomere denkbar sind, sind aus räumlichen Gründen oder aufgrund von Gleichgewichten, die eine bestimmte Orientierung begünstigen, nicht alle herstellbar. Darüber hinaus sind optische Isomere möglich, da die Dioxanmoleküle asymmetrische Zentren aufweisen.

Als Herbizide besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen die 5-Benzyloxy-, Furylmethoxy-, Pyridylmethoxy- oder Thienylmethoxygruppe cis zum 2-Substituenten steht. Besonders bevorzugte Herbizide sind Verbindungen, bei denen sowohl der 4-Substituent als auch der 5-Substituent (z.B. die Benzyloxygruppe) cis zum 2-Substituenten stehen.

Die Stereochemie von Derivaten des 5-Hydroxy-1,3--dioxans wurde bereits in der Literatur diskutiert; vgl. z.B. Bagget et al, J. Chem. Soc. S. 2574 (1960) und Dobinson und Foster, J. Chem. Soc. S. 2338 (1961). Hiernach spricht man von einer cis-Stellung zwischen dem 5-Substituenten und dem 2-Substituenten, wenn der 5-Substituent die axiale und der 2-Substituent die äquatoriale Position einnimmt. Informationen über die Struktur liefern insbesondere die NMR-Spektren. Aus der Patentliteratur ist z.B. eine NMR-Analyse von 2,5-Dialkyl-5-hydroxy-1,3-dioxanen bekannt. Bei Gelas, Bull. Soc. Chim. France (1975) Bd. 5-6, 6, S. 1237-1242 ist z.B. eine NMR-Analyse eines Isomerengemisches von 2,4-Dimethyl-5-hydroxy-1,3-dioxan beschrieben.

In den folgenden Beispielen ist die Herstellung der erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen und der Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung näher erläutert. Unter «vermindertem Druck» wird der normalerweise mit Wasserstrahlpumpen erreichbare Druck verstanden.

Die Isomerisierung von hydroxylierten Dioxolanen und Dioxanen durch selektive Destillation in sauren Medien ist bei J. Gelas, Bull. Soc., Chim. France (1970) Bd. 11, 4041-4046, beschrieben. Dieses Verfahren wird angewandt, um eine Alkoholvorstufe der erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen herzustellen: r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-4-4-methyl-1,3-dioxan. Die Herstellung eines Gemischs aus erythro- und threo-1,2,3-Butantriolen aus einem Gemisch von cis- und trans-Crotylalkoholen und dessen anschliessende Umsetzung mit Acetaldehyd zu einem Isomerengemisch von Dioxolanen und 2,4-Dimethyl-5-hydroxy-1,3-dioxanen ist bei Gelas, Bull, Soc. Chim. France (1975) Bd. 5-6, S. 1228-1236, beschrieben. Diese Reaktionen verlaufen nach folgendem Schema:



Herstellung der Zwischenprodukte

A'. *threo-1,2,3-Butantriol*

Ein gerührtes Gemisch von 12,5 g trans-2-Buten-1-ol und 0,5 g 2,3,11,12-Dicyclohexyl-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecan («Dicyclohexyl-18-crown-6») in 125 ml Wasser wird auf 5°C gehalten und ½ Stunde bei dieser Temperatur gehalten, während man 32,88 g Kaliumpermanganat zugibt. Nach beendeter Zugabe lässt man die Temperatur des Gemischs auf Raumtemperatur steigen und rührt weitere 2½ Stunden. Das Reaktionsgemisch wird dann filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft, bis eine viskose Flüssigkeit zurückbleibt. Der Rückstand wird mit Hilfe einer Destillationsvorrichtung mit kurzen Wegen destilliert, wobei 6,13 g klares viskoses threo-1,2,3-Butantriol erhalten werden; Kp. 97 bis 99°C/0,02 bis 0,25 Torr. Die angenommene Struktur wird durch die IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Analyse für $C_4H_{10}O_3$:

ber.:	C 45,27	H 9,50
gef.:	C 45,54	H 9,58

A. *r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4-methyl-1,3-dioxan*

Eine Lösung von 23,26 g Propionaldehyd, 42,56 g threo-1,2,3-Butantriol und 0,93 g p-Toluolsulfonsäure in 750 ml Hexan wird 1 bis 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann 16 Stunden bei Rückflusstemperatur gehalten, wobei 6,40 ml Wasser azeotrop aus dem Gemisch abdestillieren, die theoretische Menge bei der Acetalisierung mit dem Triol beträgt 7,23 ml. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit weiteren 3,0 g Propionaldehyd versetzt und 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei der Rest der berechneten Wassermenge azeotrop abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird dann abgekühlt und dreimal mit je 75 ml gesättigter Natriumbicarbonatlösung und viermal mit je 75 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Hierauf trocknet man die organische Schicht mit Natriumsulfat, filtriert, dampft das Filtrat unter vermindertem Druck ein und erhält so 34,76 g einer gelben Flüssigkeit. Die Natriumbicarbonat- und Natriumchlorid-Waschlösungen werden dreimal mit je 200 ml Diäthyläther extrahiert, worauf man die Ätherphasen vereinigt, zweimal mit je 75 ml gesättigter Natriumchloridlösung wäscht, über Natriumsulfat trocknet und filtriert. Durch Eindampfen des Filtrats unter vermindertem Druck erhält man 22,28 g einer gelben Flüssigkeit. Bei der gaschromatographischen Analyse der beiden Anteile der gelben Flüssigkeit zeigt sich, dass diese sich gleichen. Die Anteile werden vereinigt, mit 0,93 g p-Toluolsulfonsäure vermischt und unter vermindertem Druck destilliert. Sechs Fraktionen (A) bis (F) werden aufgefangen und gaschromatographisch analysiert. Die Fraktion (F) wird mit dem Blasenrückstand vereinigt und nochmals destilliert, wobei vier Fraktionen (G), (H), (I), (J) erhalten werden, die man ebenfalls gaschromatographisch analysiert. Eine Probe der Fraktion (D) ergibt folgende Elementaranalyse:

Analyse für $C_7H_{14}O_3$:

ber.:	C 57,51	H 9,65
gef.:	C 57,80	H 9,94

Die Fraktionen C, D, E, G und H werden vereinigt, wobei 31,36 g r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4-methyl-1,3-dioxan erhalten werden; Kp. 78 bis 81°C/15 bis 17 Torr.

Auf ähnliche Weise werden ausgehend von geeigneten Alkantriolen und Aldehyden die folgenden Verbindungen hergestellt:

B. c-5-Hydroxy-r-2-isopropyl-c-4-methyl-1,3-dioxan, Kp. 72 bis 75°C/12 Torr;

C. r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4-propyl-1,3-dioxan, Kp. 34°C/0,025 Torr;

D. r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4-isopropyl-1,3-dioxan, Kp. 42,5 bis 45°C/0,35-0,4 Torr;

E. c-5-Hydroxy-r-2-c-4-dimethyl-1,3-dioxan, Kp. 54 bis 55°C/3,75 Torr;

F. c-5-Hydroxy-c-4-methyl-r-2-propyl-1,3-dioxan, Kp. 45°C/0,5 Torr und

G. r-2-tert.-Butyl-c-5-hydroxy-c-4-methyl-1,3-dioxan, F. 53,5-54,5°C.

H'. *erythro-1,2,3-Butantriol*

Ein gerührtes Gemisch von 100 g Crotylalkohol in 900 ml p-Dioxan und 450 ml Wasser wird allmählich mit 188,7 g 30prozentigem Wasserstoffperoxid (56,6 g H_2O_2) versetzt, worauf man 2,82 g Wolframoxid (WO_3) als Katalysator zugibt. Nach beendeter Zugabe rührt man das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur, 16 Stunden bei 35°C, 8 Stunden bei 45°C und schliesslich 16 Stunden bei 40°C. Anschliessend kühlt man auf Raumtemperatur ab und prüft mit Kaliumjodid-Papier auf überschüssiges Peroxid. Der Test verläuft negativ. Das Reaktionsgemisch wird durch Diatomeenerde filtriert, um den Katalysator abzutrennen. Hierauf neutralisiert man das Filtrat mit wässriger 2 n Natronlauge und dampft unter vermindertem Druck ein. Der Rückstand wird in 800 ml Methanol aufgenommen und über Natriumsulfat sowie Magnesiumsulfat getrocknet. Hierauf filtriert man das Gemisch durch Diatomeenerde und dampft das Filtrat unter vermindertem Druck ein. Durch Destillation des Rückstands in einer Destilliervorrichtung mit kurzen Wegen werden 110,75 g erythro-1,2,3-Butantriol erhalten; Kp. 97°C/0,03 Torr.

Analyse für $C_4H_{10}O_3$:

ber.:	C 45,27	H 9,50
gef.:	C 44,98	H 9,29

H. *r-2-Äthyl-t-5-hydroxy-c-4-methyl-1,3-dioxan*

Die Dioxolan-Vorstufe dieser Verbindung wird auf ähnliche Weise wie die vorstehenden 5-Hydroxyverbindungen unter Verwendung von 50 g erythro-1,2,3-Butantriol, 27,4 g Propionaldehyd und 0,75 g p-Toluolsulfonsäure in 255 ml Hexan hergestellt. Das rohe Reaktionsgemisch wird in 19 Fraktionen destilliert, wobei ein Gemisch von Dioxolanen erhalten wird; Kp. 58 bis 76,8°C/2,15 bis 3,40 Torr. Die Fraktionen 3 bis 15 werden vereinigt und zu vier Fraktionen redestilliert, wobei ein Dioxolangemisch erhalten wird, das hauptsächlich aus cis-2-Äthyl-4-(erythro-1-hydroxyäthyl)-1,3-dioxolan; Kp. 53 bis 67°C/2,5 Torr besteht. Eine Probe aus 8,80 g der Fraktion 4 dieser Destillation (Kp. 67°C/2,5 Torr), die nach der gaschromatographischen Analyse 65,8% cis-2-Äthyl-4-(erythro-1-hydroxyäthyl)-1,3-dioxolan enthält, wird mit 0,1 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und 6 Tage in einem Kühlschrank eingebracht, um eine Äquilibrierung zu r-2-Äthyl-t-5-hydroxy-c-4-methyl-1,3-dioxan zu bewirken. Hierauf nimmt man die Probe (8,80 g) in 150 ml Diäthyläther auf, wäscht die Ätherschicht dreimal mit je 50 ml einer gesättigten wässrigen Natriumbicarbonatlösung und hierauf dreimal mit je 50 ml einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung, trocknet über Natriumsulfat und filtriert. Durch Eindampfen des Filtrats unter vermindertem Druck wird ein Rückstand erhalten, der nach der gaschromatographischen Analyse aus 86,8% r-2-Äthyl-t-5-hydroxy-c-4-methyl-1,3-

-dioxan besteht. Das Rohprodukt wird in fünf Fraktionen destilliert, wobei ein Gemisch aus Dioxolanen und Dioxanen entsteht; Kp. 87 bis 104°C/18 bis 20 Torr. Vermutlich verursachen Säurespuren im Destillationsgefäss eine Reäquilibrierung. Die Fraktionen werden vereinigt und mit 0,1 g p-Toloulsulfonsäure versetzt. Die Äquilibrierung erfolgt in einem Kühlschrank innerhalb 8 Tagen. Das Äquilibrierungsgemisch wird dann in 150 ml Diäthyläther aufgenommen, dreimal mit je 50 ml gesättigter wässriger Kaliumcarbonatlösung und hierauf dreimal mit je 25 ml gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Durch Eindampfen des Filtrats unter vermindertem Druck werden 8,65 g eines Rückstands erhalten, der nach der gaschromatographischen Analyse 82,7% r-2-Äthyl-t-5-hydroxy-c-4-methyl-1,3-dioxan enthält. Das Rohprodukt wird aus einem Gefäss, das 0,05 g Natriumhydroxid enthält, unter Verwendung eines Dünnschichtverdampfers in 15 Fraktionen destilliert; Kp. 87 bis 101°C/12 bis 13 Torr. Die Fraktionen 9 bis 15 werden zu 2,48 g r-2-Äthyl-t-5-hydroxy-c-4-methyl-1,3-dioxan; Kp. 100 bis 101°C/12 bis 13 Torr, das nach der gaschromatographischen Analyse eine Reinheit von 93 bis 95% aufweist. Die Struktur wird durch das NMR-Spektrum bestätigt.

Analyse für $C_7H_{14}O_3$:

ber.:	C 57,51	H 9,65
gef.:	C 57,42	H 9,90

J'. *Gemisch aus erythro- und threo-3-Methyl-2,3,4-pentrantriol*

Ein Gemisch aus 75,4 g 3-Methylpenten-2-ol und 91,44 g 35prozentigem Wasserstoffperoxid (32,0 g H_2O_2) in 500 ml Wasser wird innerhalb 1 Stunde unter Rühren mit 1,8 g Wolframoxid (WO_3) als Katalysator versetzt und etwa 48 Stunden bei Rückflusstemperatur gehalten. Hierauf prüft man auf nicht umgesetztes Wasserstoffperoxid und entfernt den Überschuss mit 6,3 g Natriumsulfit in 50 ml Wasser. Die Lösung wird filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt, wobei 92,9 g einer rötlichgelben Dispersion eines Feststoffs in einer viskosen Flüssigkeit zurückbleiben, die in Methanol gelöst wird. Anschliessend filtriert man die Lösung und engt das Filtrat unter vermindertem Druck ein, wobei 60,45 g einer dunkelbraunen viskosen Flüssigkeit zurückbleiben. Aufgrund der Viskosität der Flüssigkeit lassen sich keine stabilen Drücke einstellen. Es werden jedoch 35,0 g erythro- und threo-3-Methyl-2,3,4-pentantriol aufgefangen; Kp. 85 bis 90°C/0,09 bis 0,12 Torr.

J. *r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-t-4, t-5, c-6-trimethyl-1,3-dioxan und r-2-Äthyl-t-5-hydroxyc-4, c-5, c-6-trimethyl-1,3-dioxan im Gemisch mit Dioxolanen*

Das Gemisch wird auf ähnliche Weise wie die vorstehenden Hydroxydioxane unter Verwendung von 35,0 g eines Gemischs aus erythro- und threo-3-Methyl-2,3,4-pentantriol, 15,14 g Propionaldehyd und 0,49 g p-Toluolsulfonsäure in 200 ml Hexan hergestellt. Das rohe Reaktionsgemisch wird in einer Destillation A unter Verwendung eines Dünnschichtverdampfers unter vermindertem Druck destilliert, wobei in acht Fraktionen 37,3 g eines Destillats erhalten werden; Kp. 30 bis 65°C/2,75 bis 3,30 Torr. Bei der gaschromatographischen Analyse der Fraktionen zeigt sich, dass sie Gemische aus cis- und trans-Hydroxy-1,3-dioxanen und dioxolanen sind.

Die Fraktionen 1 bis 4 (Kp. 49,5 bis 65°C/2,90 bis 3,30 Torr) werden vereinigt und in einer Destillation B redestilliert, wobei in 6 Fraktionen 14,1 g eines Destillats erhalten werden; Kp. 35 bis 56,5°C/2,80 bis 3,05 Torr. Bei der gaschromatographischen Analyse der Fraktionen zeigt sich, dass die Fraktionen 1 bis 4 hauptsächlich aus cis-Hydroxy-1,3-dioxan und -dioxolan und die Fraktionen 5 und 6 sowie der Rückstand im Destillationsgefäss hauptsächlich aus trans-Hydroxy-1,3-dioxan und -dioxolan bestehen. Die Fraktion 4 (Kp. 35 bis 55°C/2,95 bis 3,00 Torr) wird in einer Destillation C redestilliert, wobei eine analytische Probe von cis-Hydroxy-1,3-dioxan und -dioxolan erhalten wird.

Analyse für $C_9H_{18}O_3$:

ber.:	C 62,04	H 10,41
gef.:	C 62,29	H 10,70

Die Fraktionen 1, 5 und 6 sowie der Destillationsrückstand aus der Destillation B und die Fraktionen 5 bis 8 aus der Destillation A werden vereinigt und in einer Destillation D redestilliert, wobei in 10 Fraktionen 27,3 g eines Destillats erhalten werden; Kp. 35 bis 65°C/2,9 bis 3,1 Torr. Die Fraktion 2 enthält nach der gaschromatographischen Analyse 88,1% r-2-Äthyl-c-5-hydroxy, t-4, t-5, c-6-trimethyl-1,3-dioxan, das vermutlich 2-Äthyl-4,5-dimethyl-4-(1-hydroxyäthyl)-1,3-dioxolan; Kp. 45 bis 49°C/3,0 Torr ist. Die Fraktion wiegt 5,56 g.

K''. *2-[(1-Hydroxy-1-methyl)-äthyl]-2-methyloxiran*

Eine Lösung von 46,7 g 2,3-Dimethyl-3-buten-2-ol in 602 ml Chloroform wird in einem Trockeneis/Aceton-Bad auf 0 bis 5°C abgekühlt und dann innerhalb 4 Stunden tropfenweise mit einer Lösung von 96,5 g m-Chlorperoxybenzoesäure (113,5 g, 85%) in 966 ml Chloroform versetzt. Hierauf hält man das Reaktionsgemisch unter Rühren bei 0 bis 5°C. Nach beendeter Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührt es weitere 18 Stunden. Anschliessend gibt man langsam eine Lösung von 11,8 g Natriumsulfit in einer möglichst geringen Menge Wasser zu. Das Reaktionsgemisch wird mit einem feuchten sauren Natriumjodid/Stärke-Papier auf Peroxide geprüft. Es sind jedoch keine Peroxide nachweisbar. Beim Einengen des Reaktionsgemischs auf weniger als die Hälfte des Originalvolumens scheidet sich Benzoesäure aus dem Reaktionsgemisch aus, die abfiltriert wird. Das Einengen, Ausfällen und Filtrieren wird mehrmals wiederholt, bis beim letzten Einengen nur mehr eine geringe Menge Benzolsäure ausfällt. Man erhält 16,6 g einer gelben Flüssigkeit, aus der beim Stehen ein weisser Feststoff auskristallisiert. Der flüssige Anteil wird abdekantiert und der Feststoff mit Diäthyläther gewaschen. Die Ätherwaschlösung wird mit dem flüssigen Anteil vereinigt. Der weisse Feststoff besitzt einen Schmelzpunkt von 116 bis 118°C und zersetzt sich explosionsartig bei 170 bis 180°C. Der flüssige Anteil wird in einer Vigreux-Kolonne destilliert, wobei 9,32 g 2-[(1-Hydroxy-1-methyl)-äthyl]-2-methyloxiran; Kp. 35 bis 65°C/15 bis 20 Torr erhalten werden. Die Struktur wird durch das NMR-Spektrum bestätigt.

K'. *2,3-Dimethyl-1,2,3-butantriol*

Ein Gemisch aus 8,73 g 2-[(1-Hydroxy-1-methyl)-äthyl]-2-methyloxiran, 7 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, 15 ml p-Dioxan und 100 ml Wasser wird 16 Stunden auf 55°C erwärmt. Hierauf neutralisiert man das Reaktionsgemisch unter Verwendung eines Phenolphthalein-Indikators mit Natronlauge. Beim Eindampfen des Gemischs unter vermindertem Druck erhält man eine viskose trübe Flüssigkeit, die in Äthanol gelöst und filtriert wird. Durch Eindampfen des Filtrats unter vermindertem Druck erhält man 9,82 g eines viskosen Öls als Rückstand, das mit Hilfe einer Destilliervorrichtung mit kurzen Wegen destilliert wird und hierbei 8,16 g 2,3-Dimethyl-1,2,3-butantriol; Kp. 85 bis 94°C/0,02 Torr ergibt. Die Struktur wird durch das NMR-Spektrum bestätigt.

K. *r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4,t-4,t-5-trimethyl-1,3-dioxan*

Die Verbindung wird auf ähnliche Weise wie die vorstehenden Hydroxydioxane unter Verwendung von 7,76 g 2,3-Dimethyl-1,2,3-butantriol, 3,35 g Propionaldehyd und 0,13 g Toluolsulfonsäure in 100 ml Hexan hergestellt. Beim Destillieren des Rohprodukts unter vermindertem Druck erhält man 2,12 g r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4,t-4,t-5-trimethyl--1,3-dioxan; Kp. 60,5 bis 62,5°C/1,0 bis 3,5 Torr. Die Struktur wird durch das NMR-Spektrum bestätigt.

Analyse für $C_9H_{18}O_3$:

ber.:	C 62,04	H 10,41
gef.:	C 61,75	H 10,49

Auf ähnliche Weise werden die folgenden Verbindungen hergestellt:

L. r-2,c-4-Diäthyl-c-5-hydroxy-1,3-dioxan, Kp. 44°C/0,5 Torr

M. c-4-Äthyl-c-5-hydroxy-r-2-methyl-1,3-dioxan, Kp. 36°C/0,65 Torr;

N. c-4-Äthyl-c-5-hydroxy-r-2-isopropyl-1,3-dioxan, Kp. 39°C/0,5 Torr.

P. *threo-2-(2-Methylbenzyloxy)-1,3-butandiol*

Eine Lösung von 53,9 g r-2-Äthyl-c-4-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan aus Beispiel II und 113,2 ml 0,75prozentiger wässriger Salzsäure in 226 ml absolutem Äthanol wird 24 Stunden bei 60°C gehalten, worauf man 244 ml eines Azeotrops (Kp. 70 bis 83°C) abdestilliert. Der Rückstand wird mit etwa 12 ml einer 10prozentigen wässrigen Natronlauge neutralisiert, worauf man das Gemisch in 1500 ml Äthylacetat aufnimmt und das Ganze in einen Scheidetrichter einbringt. Nach Zusatz von etwa 100 g Natriumchlorid schüttelt man das Gemisch gründlich, trennt die organische Schicht ab, trocknet sie über Natriumsulfat und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert, wobei in 7 Fraktionen 41,10 g threo-2-[2-(2-Methylbenzyloxy)]-1,3-butandiol; Kp. 121 bis 122°C/0,008 Torr erhalten werden. Die Struktur wird durch die IR- und MNR-Spektren bestätigt.

Q. *2-Methyl-2-(2-methylbenzyloxy)-1,3-propandiol*

Die Verbindung wird auf ähnliche Weise wie das Zwischenprodukt P unter Verwendung von 250,0 g r-2-Isopropyl-5-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan und 500 ml 0,75prozentiger wässriger Salzsäure in 1000 ml Äthanol hergestellt. Beim Umkristallisieren des Reaktionsprodukts aus Hexan/Chloroform (1:1) erhält man 142,6 g weisses kristallines 2-Methyl-2-(2-methylbenzyloxy)-1,3-propandiol; F. 90 bis 91°C. Die Struktur wird durch das NMR-Spektrum bestätigt.

R'''. *Gemisch aus dl- und meso-2,3,4-Pentantriolen*

Ein gerührtes Gemisch von 10 g cis-3-Penten-2-ol und 0,12 g Wolframoxid in 128 ml Wasser wird bei Raumtemperatur mit 20,4 g 30prozentigem Wasserstoffperoxid versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man das Reaktionsgemisch 18 Stunden bei 60°C, stellt den pH des filtrierten Reaktionsgemischs mit 10prozentiger wässriger Natronlauge auf 7 bis 7,5 ein, zesetzt überschüssiges Peroxid mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Natriumsulfit und trennt das Wasser durch Erhitzen des Reaktionsgemischs unter vermindertem Druck ab. Der ölige Rückstand wird in 250 ml Methanol aufgenommen, gerührt und filtriert, um Salze abzutrennen. Beim Eindampfen des Filtrats unter vermindertem Druck bleibt ein Öl zurück, das mit Hilfe einer Destillationsvorrichtung mit kurzen Wegen unter vermindertem Druck destilliert wird und hierbei 6,5 g eines Gemischs aus dl- und meso-2,3,4-Pentantriolen ergibt; Kp. 92 bis 96°C/0,33 Torr.

R''. *trans-4-(threo-1-Hydroxyäthyl)-2,2,5-trimethyl-1,3-dioxolan*

Die Verbindung wird auf ähnliche Weise wie das Zwischenprodukt A unter Verwendung von 142,6 g eines Gemischs aus dl- und meso-2,3,4-Pentantriolen, 99,1 g Aceton und 3,4 g p-Toluolsulfonsäure hergestellt. 10 g des Rohprodukts aus zwei vorher durchgeführten Reaktionen werden mit dem Rohprodukt dieser Reaktion vereinigt, so dass insgesamt 171,8 g zur Verfügung stehen. Bei der Destillation dieses Materials unter vermindertem Druck werden in 14 Fraktionen 94,4 g trans-4-(threo-1-Hydroxyäthyl)-2,2,5-trimethyl-1,3-dioxolan; Kp. 62 bis 62,5°C/4,7 Torr, erhalten.

R'. *meso-2,3,4-Pentantriol*

Die Verbindung wird auf ähnliche Weise wie das Zwischenprodukt P unter Verwendung von 84,4 g trans-4-(threo--1-Hydroxyäthyl)-2,2,5-trimethyl-1,3-dioxolan und 278,9 ml einer 0,75prozentigen wässrigen Salzsäure in 560 ml absolutem Äthanol hergestellt. Bei der Destillation des Rohprodukts in einer Destilliervorrichtung mit kurzen Wegen unter vermindertem Druck erhält man in einer Fraktion 59,2 g meso--2,3,4-Pentantriol. Die Struktur wird durch das NMR-Spektrum bestätigt.

Analyse für $C_5H_{12}O_3$:

ber.:	C 49,99	H 10,07
gef.:	C 49,70	H 9,91

R. *r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4, c-6-dimethyl-1,3-dioxan*

Die Verbindung wird auf ähnliche Weise wie das Zwischenprodukt A unter Verwendung von 55,9 g meso-2,3,4--Pentantriol, 41,1 g Propionaldehyd und 1,3 g p-Toluolsulfonsäure in 400 ml wasserfreiem Hexan hergestellt. Bei der Destillation des Rohprodukts unter vermindertem Druck erhält man in 18 Fraktionen 30,6 g r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4-, c-6-dimethyl-1,3-dioxan; Kp. 76,5 bis 77°C/15 Torr. Die Struktur wird durch die IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Analyse für $C_8H_{16}O_3$:

ber.:	C 59,97	H 10,07
gef.:	C 60,28	H 9,93

S''''. *trans-2-(1-Hydroxyäthyl)-3-methyloxiran*

Zu einer gerührten Lösung von 83,2 g trans-3-Penten--2-ol in 1250 ml Methylenchlorid von 0°C wird innerhalb 2 Stunden eine Lösung von 200,1 g 3-Chlorperoxybenzoesäure in 750 ml Methylenchlorid getropft, wobei die Temperatur des Reaktionsgemischs bei 0 bis 10°C gehalten wird. Nach beendeter Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 18 Stunden. Überschüssiges Peroxid wird mit einer gesättigten wässrigen Natriumsulfitlösung zerstört. Das Reaktionsgemisch wird dann unter vermindertem Druck eingedampft, wobei die ausgefallene 3-Chlorbenzoesäure von Zeit zu Zeit abfiltriert wird. Der Niederschlag wird mit Hexan gewaschen und die Waschlösungen werden mit dem Filtrat vereinigt. Die vereinigten Flüssigkeiten werden unter vermindertem Druck auf 300 ml eingeengt und in 600 ml Diäthyläther gegossen. Die wässrige Schicht wird mit Natriumchlorid gesättigt und abgetrennt. Die organische Schicht wird siebenmal mit je 50 ml einer gesättigten wässrigen Natriumbicarbonatlösung und zweimal mit je 50 ml einer gesättigten wässrigen Natriumchloridlösung gewaschen und schliesslich über Natriumsulfat getrocknet. Das Gemisch wird filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt, wobei ein Öl zurückbleibt, das bei

der Destillation unter vermindertem Druck in 2 Fraktionen 21,1 g trans-2-(1-Hydroxyäthyl)-3-methyloxiran; Kp. 78 bis 81°C/40 Torr ergibt. Die Waschlösungen des Rohprodukts werden vereinigt, mit Natriumchlorid gesättigt und hierauf viermal mit je 200 ml Diäthyläther extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Durch Eindampfen des Filtrats unter vermindertem Druck erhält man ein Öl, das unter vermindertem Druck destilliert wird und hierbei 25,0 g eines Destillats ergibt, Kp. 77 bis 78°C/40 Torr. Durch Vereinigen der beiden Destillate erhält man 46,1 g trans-2-(1-Hydroxyäthyl)-3-methyloxiran.

S'''. *Gemisch aus dl- und meso-2,3,4-Pentantriolen*

Eine gerührte Lösung von 172,3 g trans-2-(1-Hydroxyäthyl)-3-methyloxiran und 3,6 g konzentrierter Schwefelsäure in 2239 ml Wasser und 100 ml 1,4-Dioxan wird 18 Stunden auf 55°C erwärmt. Hierauf kühlt man das Reaktionsgemisch ab und neutralisiert es mit 1 n Natronlauge bis zum Phenolphthalein-Neutralpunkt. Anschliessend dampft man unter vermindertem Druck ein, bis die vorhandenen Salze auskristallisiert sind. Der viskose Rückstand wird in Methanol aufgenommen und filtriert. Durch Eindampfen des Filtrats unter vermindertem Druck erhält man ein Öl, das unter vermindertem Druck destilliert wird und hierbei in einer Fraktion 184,6 g eines Gemischs aus dl- und meso-2,3,4-Pentantriolen ergibt; Kp. 110 bis 112°C/0,1 bis 0,2 Torr. Die Struktur wird durch das NMR-Spektrum bestätigt.

S''. *trans-4-(erythro-1-Hydroxyäthyl)-2,2,5-trimethyl-1,3-dioxolan und/oder cis-4-(threo-1-Hydroxyäthyl)-2,2,5-trimethyl-1,3-dioxolan*

Die Verbindung wird auf ähnliche Weise wie das Zwischenprodukt A unter Verwendung von 184,6 g eines Gemischs aus dl- und meso-2,3,4-Pentantriolen, 104,2 g Aceton und 4,4 g p-Toluolsulfonsäure in 1475 ml wasserfreiem Hexan hergestellt. Durch Destillieren des Rohprodukts unter vermindertem Druck erhält man in 23 Fraktionen 102,8 g trans-4-(erythro-1-Hydroxyäthyl)-2,2,5-trimethyl-1,3-dioxolan und/oder cis-4-(threo-1-Hydroxyäthyl)-2,2,5-trimethyl-1,3-dioxolan; Kp. 60 bis 67°C/4,5 bis 5,0 Torr.

Analyse für $C_8H_{16}O_3$:

ber.:	C 59,97	H 10,07
gef.:	C 60,26	H 9,83

S'. *dl-2,3,4-Pentantriol*

Die Verbindung wird auf ähnliche Weise wie das Zwischenprodukt P unter Verwendung von 102,8 g trans-4-(erythro-1-Hydroxyäthyl)-2,2,5-trimethyl-1,3-dioxolan und/oder cis-4-(threo-1-Hydroxyäthyl)-2,2,5-trimethyl-1,3-dioxolan und 339 ml einer 0,75prozentigen wässrigen Salzsäure in 542 ml absolutem Äthanol hergestellt. Bei der Destillation des rohen Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck erhält man in einer Fraktion 74,1 g dl-2,3,4-Pentantriol; Kp. 106 bis 110°C/0,02 Torr.

S. *r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4, t-6-dimethyl-1,3-dioxan*

Die Verbindung wird auf ähnliche Weise wie das Zwischenprodukt A unter Verwendung von 74,1 g dl-2,3,4-Pentantriol, 35,8 g Propionaldehyd und 1,8 g p-Toluolsulfonsäure in 589 ml wasserfreiem Hexan hergestellt. Das rohe Reaktionsprodukt wird durch mehrfache Destillation unter vermindertem Druck gereinigt und anschliessend der Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie an einer Silikagelsäule unterworfen, die mit Hexan/Äthylacetat (85:15) eluiert wird. Durch geeignete Kombination der Fraktionen erhält man bei der Destillation unter vermindertem Druck 20,2 g r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4, t-6-dimethyl-1,3-dioxan; Kp. 78 bis 83°C/13 bis 15 Torr. Die Struktur wird durch die IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Analyse für $C_8H_{16}O_3$:

ber.:	C 59,98	H 10,07
gef.:	C 60,27	H 10,35

T'. *threo-2-Methyl-1,2,3-butantriol*

Die Verbindung wird auf ähnliche Weise wie das Zwischenprodukt R''' unter Verwendung von 91,21 g trans-2-Methyl-2-buten-1-ol, das durch Reduktion von trans-2-Methyl-2-butanal mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten worden ist, und 2,55 g Wolframoxid in 800 ml Wasser und 800 ml 1,4-Dioxan als Lösungsmittel sowie von 43,23 g Wasserstoffperoxid (144,10 g einer 30prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung) hergestellt. Das Rohprodukt wird unter vermindertem Druck mit Hilfe einer Destilliervorrichtung mit kurzen Wegen destilliert, wobei in einer Fraktion 82,02 g threo-2-Methyl-1,2,3-butantriol; Kp. 110°C/<0,001 Torr erhalten werden.

T. *r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-t-4, t-5-dimethyl-1,3-dioxan*

Die Verbindung wird auf ähnliche Weise wie das Zwischenprodukt A unter Verwendung von 50,00 g threo-2-Methyl-1,2,3-butantriol, 24,15 g Propionaldehyd und 1,18 g p-Toluolsulfonsäure in 250 ml wasserfreiem Hexan hergestellt. Durch Destillation des rohen Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck erhält man in 10 Fraktionen 30,02 g r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-t-4, t-5-dimethyl-1,3-dioxan; Kp. 41°C/0,96 Torr. Die Struktur wird durch IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Analyse für $C_{15}H_{22}O_3$:

ber.:	C 71,97	H 8,86
gef.:	C 72,22	H 8,91

Die erfindungsgemässen Verbindungen werden dadurch hergestellt, dass man ein substituiertes 5-Hydroxy-1,3-dioxan in einem Lösungsmittel, z.B. Toluol, bei Temperaturen von Raumtemperatur bis zur Rückflusstemperatur des Lösungsmittels mit einer Alkalimetallbase umsetzt und das erhaltene Alkalimetallalkoholat bei der Rückflusstemperatur des Lösungsmittels mit einem Arylmethylhalogenid, z.B. Arylmethylchlorid oder -bromid, oder mit einem Heteroarylmethylhalogenid, wie 2-Chlormethylfuran, veräthert. Natriumverbindungen sind als Alkalimetallbasen bevorzugt. Gegebenenfalls wird ein anderes Verfahren angewandt, insbesondere bei Verbindungen, bei denen der 2-Substituent während der Behandlung mit der Alkalimetallbase angegriffen werden kann (z.B. im Fall der Chlormethylgruppe) oder für eine selektive Destillation des 5-Hydroxy-1,3-dioxans zu voluminös ist (z.B. im Fall der Phenylgruppe). In diesem Verfahren unterwirft man eine erfindungsgemässe Verbindung, die geeignete 4- und 5-Substituenten trägt, der sauren Hydrolyse und setzt das erhaltene 1,3-Diol in Gegenwart eines sauren Katalysators, z B. p-Toluolsulfonsäure, unter Rückfluss in einem Lösungsmittel, wie Hexan, mit einer geeigneten Carbonylverbindung, z.B. Benzaldehyd, oder deren Acetal, z.B. Chloracetaldehyd-diäthylacetal, um, wobei ein 1,3-Dioxan entsteht, das unter Beibehaltung der 4- und 5-Substituenten in der gewünschten Konfiguration den gewünschten 2-Substituenten trägt.

Beispiel 1

r-2-Äthyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy)-c-4-methyl-1,3-dioxan

2,53 g einer Natriumhydridsuspension in Mineralöl (Gewichtsverhältnis 1:1) werden in ein Reaktionsgefäss eingebracht und zweimal mit je 50 ml wasserfreiem Hexan sowie zweimal mit je 50 ml Toluol gewaschen. Hierauf versetzt

man das Natriumhydrid mit 100 ml wasserfreiem Toluol und tropft innerhalb 15 Minuten unter Rühren 7,0 g r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4-methyl-1,3-dioxan zu. Durch die exotherme Reaktion steigt die Temperatur des Reaktionsgemischs von 23 auf 33°C. Hierauf erhitzt man das Reaktionsgemisch 5½ Stunden unter Rückfluss, kühlt dann auf Raumtemperatur ab und versetzt innerhalb 5 Minuten mit 7,62 g 2-Fluorbenzylchlorid. Das Reaktionsgemisch wird 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt und hierauf dreimal mit je 50 ml kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser einen pH von etwa 5 aufweist. Die organische Schicht wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Durch Einengen des Filtrats unter vermindertem Druck erhält man 11,87 g einer gelben Flüssigkeit, die bei der Destillation unter vermindertem Druck 7,85 g r-2-Äthyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy)-c--4-methyl-1,3-dioxan; Kp. 95,5 bis 98°C/0,05 bis 0,075 Torr ergibt. Die Struktur wird durch IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Analyse für $C_{14}H_{29}FO_3$:

ber.:	C 66,12	H 7,53
gef.:	C 66,40	H 7,55

Beispiel II

r-2-Äthyl-c-4-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan

Das Verfahren von Beispiel I wird wiederholt, jedoch verwendet man 2.53 g der Mineralölsuspension von Natriumhydrid und 7,0 g r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4-methyl-1,3-dioxan sowie 7,41 g 2-Methylbenzylchlorid anstelle von 2-Fluorbenzylchlorid. Das gewaschene, getrocknete und filtrierte Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck eingeengt, wobei 11,78 g einer dunkelgelben Flüssigkeit zurückbleiben. Diese wird durch Säulenchromatographie an einer Silicagelsäule mit hochsiedendem Petroläther und hochsiedendem Petroläther/Äthylacetat (98:2) als Eluiermittel gereinigt, bis 245 Fraktionen aufgefangen werden. Die Fraktionen 95 bis 122 werden vereinigt und zu 6,32 g einer gelben Flüssigkeit konzentriert. Die beiden Anteile werden unter vermindertem Druck destilliert und die vereinigten Destillate ergeben 6,90 g r-2-Äthyl-c-4-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)--1,3-dioxan; Kp. 104 bis 106°C/0,05 bis 0,075 Torr. Die Struktur wird durch IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Analyse für $C_{15}H_{22}O_3$:

ber.:	C 71,97	H 8,86
gef.:	C 72,02	H 8,89

Beispiel III

c-5-(2-Chlorbenzyloxy)-r-2-äthyl-c-4-methyl-1,3-dioxan

Das Verfahren von Beispiel I wird unter Verwendung von 2.53 g der Mineralölsuspension von Natriumhydrid und 7,0 g r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4-methyl-1,3-dioxan sowie von 8.48 g 2-Chlorbenzylchlorid anstelle von 2-Fluorbenzylchlorid wiederholt. Das gewaschene, getrocknete und filtrierte Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand (12,96 g) wird unter vermindertem Druck destilliert, wobei 7,46 g c-5-(2-Chlorbenzyloxy)-r-2-äthyl-c-4--methyl-1,3-dioxan; Kp. 110 bis 114°C/0,32 bis 0,40 Torr erhalten werden. Die Struktur wird durch IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Die Struktur wird durch IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Analyse für $C_{14}H_{16}ClO_3$:

ber.:	C 62,10	H 7,07
gef.:	C 62,40	H 7,09

Beispiel IV

c-5-Benzyloxy-r-2-äthyl-c-4-methyl-1,3-dioxan

Das Verfahren von Beispiel I wird unter Verwendung von 2,52 g der Mineralölsuspension von Natriumhydrid und 7,0 g r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4-methyl-1,3-dioxan sowie von 6,62 g Benzylchlorid anstelle von 2-Fluorbenzylchlorid wiederholt. Nach 16stündigem Erhitzen unter Rückfluss wird das Reaktionsgemisch fünfmal mit je 100 ml Wasser gewaschen, bis das Waschwasser einen pH von etwa 5 aufweist. Die organische Schicht wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Durch Einengen des Filtrats unter vermindertem Druck erhält man 11,56 g eines Rückstands, den man unter vermindertem Druck destilliert. Hierbei werden 6,57 g c-5-Benzyloxy-r-2-äthyl-c-4-methyl-1,3-dioxan; Kp. 110 bis 114°C/0,01 Torr erhalten. Die Struktur wird durch IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Analyse für $C_{14}H_{20}O_3$:

ber.:	C 71,15	H 8,53
gef.:	C 71,43	H 8,33

Nach dem Verfahren der Beispiele I bis IV werden folgende Verbindungen hergestellt:

Beispiele

V — c-Benzyloxy-r-2-isopropyl-c-4-methyl-1,3-dioxan; Kp. 110-113°C/0,020 Torr; C 72,20%, H 8,57%.

VI — c-5-(2-Fluorbenzyloxy)-r-2-isopropyl-c-4-methyl-1,3--dioxan; Kp. 103-105°C/0,020 Torr; C 67,14%, H 7,83%.

VII — r-2-Isopropyl-c-4-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)--1,3-dioxan; Kp. 115-117°C/0,020 Torr; C 72,74%, H 9,14%.

VIII — c-5-(2-Chlorbenzyloxy)-r-2-isopropyl-c-4-methyl-1,3--dioxan; Kp. 126-130°C/0,020 Torr; C 62,96%, H 7,25%.

IX — c-5-Benzyloxy-r-2-äthyl-c-4-propyl-1,3-dioxan; Kp. 125°C/0,01 Torr; C 72,38%, H 9,29%.

X — r-2-Äthyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy-c-4-propyl-1,3--dioxan; Kp. 140°C/0,01 Torr; C 68,20%, H 8,54%.

XI — r-2-Äthyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-c-4-propyl-1,3--dioxan; Kp. 130°C/0,010 Torr; C 73,10%, H 9,41%.

XII — c-5-(2-Chlorbenzyloxy)-r-2-äthyl-c-4-propyl-1,3--dioxan; Kp. 120-125°C/0,01 Torr; C 64,00%, H 7,57%.

Vergleichsbeispiel XIII

r-2-Äthyl-c-4-methyl-t-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan

Die Verbindung wird gemäss Beispiel I unter Verwendung von 2,48 g r-2-Äthyl-t-5-hydroxy-c-4-methyl-1,3-dioxan (Zwischenprodukt H), 260 g 2-Methylbenzylchlorid und 0,45 g (0,90 g der 50prozentigen Dispersion in Mineralöl) Natriumhydrid in 70 ml Toluol hergestellt. Durch Destillation des rohen Reaktionsgemischs erhält man 2,41 g r-2-Äthyl-c-4-methyl-t-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 93 bis 95°C/0,011 Torr, n_D^{25} = 1,5284. Die Struktur wird durch IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Analyse für $C_{15}H_{22}O_3$:

ber.:	C 71,97	H 8,86
gef.:	C 72,60	H 8,90

Beispiel XIV

r-2-Äthyl-t-4, t-5, c-6-trimethyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan im Gemisch mit 2-Äthyl-4,5-dimethyl-4-[1-(2-methylbenzyloxy)-äthyl]-1,3-dioxolan

Eine Lösung von 6,22 g eines Gemischs aus r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-t-4, t-5, c-6-trimethyl-1,3-dioxan und 2-Äthyl-4,5-dimethyl-4-(1-hydroxyäthyl)-1,3-dioxolan (Zwischenprodukt J) sowie 2,42 g Natriumäthylat (15prozentige Natriumäthylatlösung in Äthanol) in wasserfreiem Toluol wird auf eine Temperatur erhitzt, bei der das Äthanol azeotrop aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Zusätzliches Toluol wird dem Reaktionsgemisch nach Bedarf zugegeben. Sobald die Temperatur des Destillats 110°C erreicht, fängt man 50 ml des Destillats auf und kühlt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur ab. Hierauf versetzt man das Reaktionsgemisch auf einmal mit einer Lösung von 5,02 g 2-Methylbenzylchlorid, erhitzt es 20 Stunden unter Rückfluss und giesst es dann in 50 ml kaltes Wasser. Die Toluolschicht wird abgetrennt und die Wasserschicht dreimal mit je 50 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Toluolschichten werden dreimal mit je 25 ml Wasser gewaschen und hierauf über Natriumsulfat getrocknet. Das Gemisch wird filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt. Durch Destillation des Rückstands unter vermindertem Druck mit Hilfe einer Destilliervorrichtung mit kurzen Wegen erhält man in einer Fraktion 3,0 g eines Destillats, Kp. 25 bis 42°C/0,01 Torr. Nach der gaschromatographischen Analyse besteht die Fraktion aus einem Gemisch, das einen grossen Anteil des eingesetzten o-Methylbenzylchlorids enthält. Der Destillationsrückstand bei dieser Destillation (5,59 g) wird unter vermindertem Druck destilliert, wobei in einer Fraktion 4,58 einer klaren Flüssigkeit erhalten werden, Kp. 118 bis 122°C/0,07 Torr. Nach der gaschromatographischen Analyse besteht das Destillat aus einem Gemisch aus 62% r-2-Äthyl-t-4, t-5, c-6-trimethyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan und 23% 2-Äthyl-4,5-dimethyl-4-[1-(2-methylbenzyloxy)-äthyl]-1,3-dioxolan. Die Strukturen werden durch die NMR-Spektren bestätigt.

Vergleichsbeispiel XV

r-2-Äthyl-c-4,t-4,t-5-trimethyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan

Die Verbindung wird gemäss Beispiel I unter Verwendung von 5,78 r-2-Äthyl-c-5-hydroxy-c-4,t-4,t-5-trimethyl-1,3-dioxan (Zwischenprodukt K), 5,13 g 2-Methylbenzylchlorid und 0,88 g Natriumhydrid (1,75 g einer 50prozentigen Mineralöldispersion) in 100 ml wasserfreiem Toluol hergestellt. Das rohe Reaktionsprodukt wird der Säulenchromatographie an 150 g Silicagel in einer Glassäule von 3,6 cm Durchmesser unterworfen. Als Eluiermittel verwendet man 100% hochsiedenden Petroläther, hochsiedenden Petroläther/Äthylacetat (99:1), hochsiedenden Petroläther/Äthylacetat (95:5) und 100% Äthylacetat. Die Fraktionen 70 bis 156 werden vereinigt und eingedampft, wobei 4,19 g eines Öls zurückbleiben, das mit Hilfe einer Destilliervorrichtung mit kurzen Wegen destilliert wird. Hierbei werden in zwei Fraktionen 1,06 g r-2-Äthyl-c-4-t-4,t-5-trimethyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 89,5 bis 93°C/0,005 Torr erhalten. Die Struktur wird durch IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Analyse für $C_{17}H_{26}O_3$:

ber.:	C 73,34	H 9,41
gef.:	C 73,38	H 9,56

Beispiel XVI

c-5-Benzyloxy-o-4-methyl-r-2-propyl-1,3-dioxan

Ein Gemisch von 6,0 g c-5-Hydroxy-c-4-methyl-r-2-propyl-1,3-dioxan (Zwischenprodukt F) und 3,40 g Natriummethylat (13,6 g einer 25prozentigen Natriummethylatlösung in Methanol) in 150 ml wasserfreiem Toluol wird unter Rühren auf eine Temperatur erhitzt, bei der das Methanol als Azeotrop mit Toluol abdestilliert. Nach dem Abtrennen des Methanols gibt man wasserfreies Toluol zu, um das verlorene Azeotropvolumen zu ersetzen, kühlt das Gemisch auf etwa 80°C und tropft 7,90 g Benzylchlorid zu. Nach beendeter Zugabe erhitzt man das Reaktionsgemisch 19 Stunden unter Rückfluss. Nach dem Akühlen auf Raumtemperatur wäscht man das Gemisch sechsmal mit je 60 ml Wasser und einmal mit 60 ml einer Salzlösung und trocknet über Natriumsulfat. Das Gemisch wird filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt, wobei 14,6 g eines Rückstands zurückbleiben, der unter vermindertem Druck destilliert wird. Hierbei werden 8,0 g c-5-Benzyloxy-c-4-methyl-r-2-propyl-1,3-dioxan; Kp. 107 bis 109°C/0,013 Torr, erhalten. Die Struktur wird durch IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Analyse für $C_{15}H_{22}O_3$:

ber.:	C 71,97	H 8,86
gef.:	C 72,20	H 9,12

Nach dem Verfahren von Beispiel XVI bzw. den anderen beschriebenen Verfahren werden folgende Verbindungen hergestellt:

Beispiele

XVII — c-5-(2-Fluorbenzyloxy)-c-4-methyl-r-2-propyl-1,3-dioxan; Kp. 143-145°C/0,015 Torr; C 67,09%; H 8,02%.

XVIII — c-4-Methyl-c-5-methylbenzyloxy)-r-2-propyl-1,3-dioxan; Kp. 114-118°C/0,005 Torr; C 72,35%, H 9,09%.

XIX — c-5-(2-Chlorbenzyloxy)-c-4-methyl-r-2-propyl-1,3-dioxan; Kp. 114-118°C/0,005 Torr; C 63,36%, H 7,31%.

XX — c-5-Benzyloxy-r-2,c-4-diäthyl-1,3-dioxan; Kp. 113-115°C/0,15 Torr; C 72,25%, H 8,74%.

XXI — r-2,c-4-Diäthyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 115-117°C/0,15 Torr; C 67,39%, H 7,71%.

XXII — r-2,c-4-Diäthyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 118-120°C/0,10 Torr; C 73,01%, H 8,98%.

XXIII — c-5-(2-Chlorbenzyloxy)-r-2,c-4-diäthyl-1,3-dioxan; Kp. 127-130°C/0,15 Torr; C 63,57%, H 7,30%.

XXIV — c-5-Benzyloxy-c-4-äthyl-r-2-methyl-1,3-dioxan; Kp. 118-123°C/0,015 Torr; C 71,10%, H 8,60%.

XXV — c-4-Äthyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy)-r-2-methyl-1,3-dioxan; Kp. 115-118°C/0,11 Torr; C 66,41%, H 7,61%.

XXVI — c-4-Äthyl-r-2-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 114-120°C/0,06 Torr; C 72,25%, H 8,84%.

XXVII — c-5-(2-Chlorbenzyloxy)-c-4-äthyl-r-2-methyl-1,3-dioxan; Kp. 123-128°C/0,013 Torr; C 62,39%, H 6,96%.

XXVIII — c-5-Benzyloxy-c-4-äthyl-r-2-isopropyl-1,3-dioxan; Kp. 106-108°C/0,01 Torr; C 73,02%, H 9,46%.

XXIX — c-4-Äthyl-c-(2-fluorbenzyloxy)-r-2-isopropyl--1,3-dioxan; Kp. 115-118°C/0,01 Torr; C 68,36%, H 8,26%.

XXX — c-4-Äthyl-r-2-isopropyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 105-106°C/0,03 Torr; C 73,65%, H 9,58%.

XXXI — c-5-(2-Chlorbenzyloxy)-c-4-äthyl-r-2-isopropyl-1,3-dioxan; Kp. 123-125°C/0,01 Torr; C 64,51%, H 7,93%.

Nach dem Verfahren zur Herstellung des Zwischenprodukts A werden threo-2-(2-Methylbenzyloxy)-1,3-butandiol (Zwischenprodukt P) und threo-2-Benzyloxy-1,3-butandiol) mit einer geeigneten Carbonylverbindung oder deren Acetal zu folgenden Verbindungen umgesetzt:

Beispiele

XXXII — c-4-Methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-r-2-phenyl-1,3-dioxan; Kp. 165°C/0,005 Torr; F. 52-57°C; C 76,12%, H 7,60%.

XXXIII — cis-2-Methyl-3-(2-methylbenzyloxy)-1,5-dioxaspiro[5,5]undecan; Kp. 135-137°C/0,012 Torr; C 74,15%, H 9,20%.

XXXIV-A — r-2-Chlormethyl-c-4-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 120-121°C/0,005 Torr; C 62,41%, H 7,20%.

XXXIV-B — r-2-Chlormethyl-t-4-methyl-t-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. nicht bestimmbar; NMR-Spektrum ist konsistent mit der angenommenen Struktur.

XXXV — c-5-Benzyloxy-r-2-chlormethyl-c-4-methyl--1,3-dioxan; Kp. 102-110°C/0,012 Torr; C 60,72%, H 6,40%.

Beispiel XXXVI

cis-4-Methyl-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan

Die Verbindung wird auf ähnliche Weise wie das Zwischenprodukt A unter Verwendung von 12,0 g threo-2-(2--Methylbenzyloxy)-1,3-butandiol (Zwischenprodukt P), 3,33 g Paraformaldehyd und 9,30 p-Toluolsulfonsäure in 300 ml wasserfreiem Hexan hergestellt. Durch Umkristallisieren des rohen Reaktionsprodukts aus Äthanol/Wasser erhält man 7,40 g cis-4-Methyl-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; F. 54°C. Die Struktur wird durch das NMR-Spektrum bestätigt.

Analyse für $C_{13}H_{18}O_3$:

ber.:	C 70,24	H 9,16
gef.:	C 70,46	H 8,07

Vergleichsbeispiel XXXVII

5-Methyl-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan

Die Verbindung wird auf ähnliche Weise wie das Zwischenprodukt A unter Verwendung von 6,0 g 2-Methyl-2-(2--methylbenzyloxy)-1,3-propandiol (Zwischenprodukt Q), 1,66 g Paraformaldehyd und 0,13 g p-Toluolsulfonsäure in 150 ml wasserfreiem Hexan hergestellt. Durch Destillation des rohen Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck mit Hilfe einer Destilliervorrichtung mit kurzen Wegen erhält man in einer Fraktion 3,64 g 5-Methyl-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 106 bis 108°C/0,01 Torr. Die Struktur wird durch IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Analyse für $C_{13}H_{18}O_3$:

ber.:	C 70,24	H 8,16
gef.:	C 70,02	H 8,31

Nach den vorstehend beschriebenen Verfahren werden die folgenden 4-substituierten 1,3-Dioxane hergestellt:

Beispiele

XXXVIII — c-5-Benzyloxy-r-2-äthyl-c-4,c-6-dimethyl--1,3-dioxan; Kp. 108-110°C/0,011 Torr, das sich verfestigt, F. 31-33°C; C 72,30%, H 8,92%.

XXXIX — c-5-Benzyloxy-r-2-äthyl-c-4,t-6-dimethyl--1,3-dioxan; Kp. 92-94°C/0,05 Torr; C 72,10%, H 9,15%.

XL — c-5-Benzyloxy-r-2-äthyl-h-4,t-5-dimethyl--1,3-dioxan; Kp. 109-110°C/0,011 Torr; C 72,22%, H 8,91%.

XLI — r-2-(2-Cyanäthyl)-c-4-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; F. 50-51,5°C, C 70,04%, H 7,59%.

XLII — r-2-Äthyl-c-5-[(2-furyl)-methoxy]-c-4-methyl-1,3-dioxan; Kp. 70-72°C/0,003 Torr; C 64,02%, H 7,99%.

XLIII — cis-5-Benzyloxy-4-äthyl-1,3-dioxan; Kp. 96-100°C/0,01 Torr; C 70,52%, H 8,20%.

XLIV — c-5-Benzyloxy-r-2-äthyl-c-4-isopropyl-1,3--dioxan; Kp. 108-125°C/0,01 Torr; C 72,11%, H 9,02%.

XLV — r-2-Äthyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy)-c-4-isopropyl-1,3-dioxan; Kp. 100-110°C/0,005-0,027 Torr; C 68,10%, H 8,41%.

XLVI — r-2-Äthyl-c-4-isopropyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 123-124°C/0,11-0,12 Torr; C 73,49%, H 9,47%.

XLVII — c-5-(2-Chlorbenzyloxy)-r-äthyl-c-4-isopropyl-1,3-dioxan; Kp. 116-117°C/0,022 Torr; C 65,13%, H 7,91%.

XLVIII — c-5-Benzyloxy-r-2,c-4-dimethyl-1,3-dioxan; Kp. 90-94°C/0,008 Torr; C 70,03%, H 8,18%.

XLIX — c-5-(2-Fluorbenzyloxy)-r-2,c-4-dimethyl-1,3--dioxan; Kp. 83-83,5°C/0,009 Torr; C 64,81%, H 7,42%.

L — r-2,c-4-Dimethyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)--1,3-dioxan; Kp. 100-105°C/0,005 Torr; -dioxan; Kp. 100-105°C/0,005 Torr; C 71,16%, H 8,64%.

LI — c-5-(2-Chlorbenzyloxy)-r-2,c-4-dimethyl-1,3--dioxan; Kp. 113°C/0,023 Torr; C 60,51%, H 6,76%.

LII — c-5-Benzyloxy-r-2-tert.-butyl-c-4-methyl-1,3--dioxan; Kp. 84-87°C/0,006 Torr; C 72,96%, H 9,41%.

LIII — r-2-tert.-Butyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy)-c-4--methyl-1,3-dioxan; Kp. 79-81°C/0,008 Torr; C 67,84%, H 8,37%.

LIV — r-2-tert.-Butyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-c-4--methyl-1,3-dioxan; Kp. 95-99°C/0,13 Torr; C 72,96%, H 9,52%.

LV — r-2-tert.-Butyl-c-5-(2-chlorbenzyloxy)-c-4--methyl-1,3-dioxan; Kp. 107-112°C/0,014 Torr; C 63,99%, H 7,77%.

LVI — r-2-Äthyl-c-5-(3-fluorbenzyloxy)-c-4-methyl--1,3-dioxan; Kp. 101,5-102°C/0,015-0,02 Torr; C 66,38%, H 7,66%.

LVII — r-2-Äthyl-c-5-(4-fluorbenzyloxy)-c-4-methyl--1,3-dioxan; Kp. 92,5-93°C/0,01 Torr; C 65,81%, H 7,71%.

LVIII — c-5-(2,6-Difluorbenzyloxy)-r-2-äthyl-c-4-methyl-1,3-dioxan; Kp. 82-84°C/0,004 Torr; C 61,90%, H 6,87%.

LIX — r-2-Äthyl-c-4-methyl-c-5-(3-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 88-90,5°C/0,035 Torr; C 71,79%, H 9,03%.

LX — r-2-Äthyl-c-4-methyl-c-5-(4-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 106-110°C/0,006 Torr; C 71,71%, H 8,85%.

LXI — r-2-Äthyl-c-4-methyl-c-5-(2,6-dimethylbenzyloxy)-1,3-dioxan; F. 74-74,5°C; C 72,76%, H 8,90%.

LXII — c-5-(3-Chlorbenzyloxy)-r-2-äthyl-c-4-methyl--1,3-dioxan; Kp. 146,5-147,5°C/0,29 Torr; C 62,12%, H 6,96%.

LXIII — c-5-(4-Chlorbenzyloxy)-r-2-äthyl-c-4-methyl--1,3-dioxan; Kp. 109,5-111,5°C/0,03 Torr; C 61,89%, H 7,04%.

LXIV — c-5-(2,6-Dichlorbenzyloxy)-r-2-äthyl-c-4--methyl-1,3-dioxan; Kp. 131-132°C/0,02 Torr; C 55,21%, H 5,94%.

LXV — c-4-Butyl-r-2-äthyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy)--1,3-dioxan; Kp. 136-137°C/0,15 Torr; C 69,14%, H 8,34%.

LXVI — c-4-Butyl-r-2-äthyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)--1,3-dioxan; Kp. 119-122°C/0,013-0,019 Torr; C 74,39%, H 9,68%.

LXVII — c-4-Butyl-c-5-(2-chlorbenzyloxy)-r-2-äthyl--1,3-dioxan; Kp. 154-159°C/0,25 Torr; C 65,48, H 8,01%.

LXVIII — r-2-Äthyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy)-c-4-pentyl--1,3-dioxan; Kp. 119-121°C/0,019 Torr; C 69,61%, H 8,57%.

LXIX — r-2-Äthyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-c-4-pentyl-1,3-dioxan; Kp. 125-126,5°C/0,024 Torr; C 74,33%, H 9,88%.

LXX — c-5-(2-Chlorbenzyloxy)-r-2-äthyl-c-4-pentyl--1,3-dioxan; Kp. 136-137,5°C/0,02 Torr; C 66,48%, H 8,48%.

LXXI — c-5-Benzyloxy-c-4-äthyl-r-2-propyl-1,3-dioxan; Kp. 105-110°C/0,02 Torr; C 72,70%, H 9,29%.

LXXII — c-4-Äthyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-r-2-propyl-1,3-dioxan; Kp. 110-116°C/0,02 Torr; C 73,13%, H 9,39%.

LXXIII — c-5-Benzyloxy-r-2-butyl-c-4-methyl-1,3--dioxan; Kp. 95-102°C/0,003 Torr; C 72,61%, H 8,91%.

LXXIV — r-2-Butyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy)-c-4-methyl--1,3-dioxan; Kp. 101-107°C/0,005 Torr; C 68,06%, H 8,00%.

LXXV — r-2-Butyl-c-4-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 115°C/0,005 Torr; C 73,37%, H 9,52%.

LXXVI — r-2-Butyl-c-5-(2-chlorbenzyloxy)-c-4-methyl--1,3-dioxan; Kp. 93-106°C/0,003 Torr; C 64,63%, H 7,62%.

LXXVII — r-2-Hexyl-c-4-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 140-150°C/0,015 Torr; C 74,38%, H 9,93%.

LXXVIII — r-2-Methoxymethyl-c-4-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 124-128°C/0,04 Torr; C 67,48%, H 8,56%.

LXXIX — r-2-Brommethyl-c-4-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 132,5-135°C/0,016 Torr; C 53,46%, H 6,06%.

LXXX — r-2-Äthyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy)-c-4,c-6-dimethyl-1,3-dioxan; Kp. 101-103°C/0,03 Torr; F. 43-45,5°C; C 67,10%, H 7,76%.

LXXXI — r-2-Äthyl-c-4,c-6-dimethyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 112°C/0,04 Torr; F. 56-58°C; C 72,62%, H 9,00%.

LXXXII — c-5-(2-Chlorbenzyloxy)-r-2-äthyl-c-4,c-6-dimethyl-1,3-dioxan; Kp. 112-118°C/0,013 Torr; F. 58,5-60°C; C 63,28%, H 7,42%.

LXXXIII — r-2-Äthyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy)-c-4,t-6-dimethyl-1,3-dioxan; Kp. 102-106°C/0,025 Torr; C 67,40%, H 8,04%.

LXXIV — r-2-Äthyl-c-4,t-6-dimethyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 98-100°C/0,015-0,020 Torr; C 72,73%, H 8,86%.

LXXXV — c-5-(2-Chlorbenzyloxy)-r-2-äthyl-c-4,t-6-dimethyl-1,3-dioxan; Kp. 106-108°C/0,01 Torr; C 63,37%, H 7,54%.

LXXXVI — r-2-Äthyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy)-t-4,t-5-dimethyl-1,3-dioxan; Kp. 118-122°C/0,015 Torr; C 67,42%, H 8,16%.

LXXXVII — c-5-(2-Chlorbenzyloxy)-r-2-äthyl-t-4,t-5-dimethyl-1,3-dioxan; Kp. 110°C/0,01 Torr; C 63,25%, H 7,38%.

LXXXVIII — r-2-Cyanmethyl-c-4-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 167-177°C/0,008 Torr; C 69,23%, H 7,39%.

LXXXIX — r-2-Äthyl-c-4-methyl-c-5-[(2-pyridyl)-methoxy]-1,3-dioxan; Kp. 85-87°C/0,004 Torr; C 65,98%, H 7,96%.

XC — r-2-Äthyl-c-4-methyl-c-5-[(3-pyridyl)-methoxy]-1,3-dioxan; Kp. 96-98°C/0,003 Torr; C 66,00%, H 8,11%.

XCI — r-2-Äthyl-c-4-methyl-c-5-[(4-pyridyl)-methoxy]-1,3-dioxan; Kp. 110-112°C/0,005 Torr; C 66,07%, H 8,32%.

XCII — r-2-Äthyl-c-4-methyl-c-5-[(2-thienyl)-methoxy]-1,3-dioxan; Kp. 98-100°C/0,005 Torr; C 59,53%, H 7,33%.

XCIII — cis-4-Äthyl-5-(2-fluorbenzyloxy)-1,3-dioxan; F. 72,5-73°C; C 65,02%, H 6,90%.

XCIV — cis-4-Äthyl-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan; F. 71,5-73°C; C 70,88%, H 8,27%.

XCV cis-4-Äthyl-5-(2-chlorbenzyloxy)-1,3-dioxan; F. 73-75°C; C 60,62%, H 6,59%.

XCVI — cis-4-Äthyl-5-(2,6-difluorbenzyloxy)-1,3-dioxan; F. 91-92°C; C 60,58%, H 6,46%.

XCVII — cis-5-Benzyloxy-4-methyl-1,3-dioxan; F. 35-36°C; C 69,34%, H 7,78%.

XCVIII — cis-5-(2-Fluorbenzyloxy)-4-methyl-1,3-dioxan; F. 38-40°C; C 64,03%, H 6,86%.

XCIX — cis-5-(2-Chlorbenzyloxy)-4-methyl-1,3-dioxan; F. 73-75°C; C 59,31%, H 6,29%.

C — cis-5-(2,6-Difluorbenzyloxy)-4-methyl-1,3--dioxan; F. 64-66°C; C 58,81%, H 5,93%.

CI — c-5-Benzyloxy-c-4-tert.-butyl-r-2-äthyl-1,3--dioxan; Kp. 100-105°C/0,007 Torr; C 73,19%, H 9,23%.

CII — c-4-tert.-Butyl-r-2-äthyl-c-5-(2-fluorbenzyloxy)-1,3-dioxan; Kp. 101-103°C/0,02 Torr; C 68,96%, H 8,71%.

Die herbizide Aktivität der erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen ergibt sich aus folgenden Versuchen:

Sämlingreihen von Limabohnen (Phaseolus lunatus), Mais (Zeamays), Hafergras (Avena fatua), Kopfsalat (Latuca sativa), Senf (Brassica juncea) und Fingergras (Digitaria sanguinalis) werden in flachen Trögen von 20 × 15 × 8 cm

Grösse gepflanzt, die etwa 5 cm sandige Lehmerde enthalten. Eine dünne Erdschicht (etwa 1 cm) wird auf der Oberfläche verteilt, um die Sämlinge zu bedecken. Ausserdem werden Töpfe verwendet, die in einer Tiefe von 2,5 cm vermehrungsfähige Knollen von Cypergras (Cyperus rotundus) enthalten.

Bei der Vorauflaufanwendung wird eine wässrige Acetonlösung der Testverbindungen, die eine zur Lösung ausreichende Acetonmenge enthält, in einer Aufwandmenge von 8,96 kg/ha oder Teilen davon (4,48, 2,24, 1,12, 0,56 bzw. 0,28 kg/ha) auf den Boden gesprüht, der die Sämlinge in den Trögen bzw. die Knollen in den Töpfen bedeckt, wobei das Gesamtvolumen 760 Liter/ha entspricht. Die Tröge und Töpfe werden bei unterbrochener starker Lichtintensität 10 bis 14 Tage in einem Gewächshaus gehalten, worauf man die herbizide Wirksamkeit der Verbindungen bestimmt. Hierzu werden einzelne Pflanzensorten im Vergleich mit unbehandelten Pflanzen untersucht. In den Tabellen I und II sind die bei der Vorauflaufanwendung der erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen erzielten Ergebnisse zusammen mit Ergebnissen von Paralleltests mit bekannten Verbindungen, die in der 4- und 6-Stellung des 1,3-Dioxans unsubstituiert sind, wiedergegeben.

Aus Tabelle I ist ersichtlich, dass die Verbindungen aus den Beispielen I, II, III und IV gegenüber grasartigen Species, wie Mais und Fingergras, bei Anwendungsmengen von 0.56 kg/ha oder darunter herbizid wirksam sind, während das als Standard verwendete bekannte, in der 4- und 6-Stellung unsubstituierte 1,3-Dioxan deutlich weniger aktiv ist. Die Verbindungen aus den Beispielen I, II und III sind bei der Bekämpfung von Cypergras bei 2,24 kg/ha etwa doppelt so wirksam wie die bekannte Vergleichsverbindung. Die Verbindung aus Vergleichsbeispiel XV ist bei 4,48 kg/ha oder darunter völlig inaktiv, bei einer Aufwandmenge von 8,96 kg/ha zeigt sie nur sehr geringe Aktivität gegenüber Mais und Fingergras. Diese Verbindung unterscheidet sich von der bekannten Vergleichsverbindung dadurch, dass sie zwei Methylgruppen in der 4-Stellung des Dioxanrings aufweist. Sie besitzt praktisch keine herbizide Aktivität. Die Verbindung aus Vergleichsbeispiel XIII ist bei 8,96 kg/ha vollständig inaktiv. Diese Verbindung unterscheidet sich von der Verbindung aus Beispiel II nur durch die stereochemische Beziehung zwischen dem 2-Äthylsubstituenten und dem 5-(2--Methylbenzyloxy)-Substituenten. Bei der aktiven Verbindung aus Beispiel II stehen diese Substituenten cis zueinander, während sie bei der inaktiven Verbindung aus Vergleichsbeispiel XIII trans zueinander stehen.

Für die Vorauflaufanwendung werden ausserdem eine Reihe anderer Pflanzensorten eingesetzt, z.B. Sesbania spp., Zuckerrüben (Beta vulgaris), Sojabohnen (Glycine max.), Baumwolle (Gossypium hirsutum), Mohrenhirse (Sorghum vulgare), Gänsekresse (Cassia obtusifolia), Gerste (Hordeum vulgare), Hühnerhirse (Echinochloa cursgalli), Erdnusspflanzen (Arachis hypogaea), Safflor (Carthamus tinctorius), Tomaten (Lycopersicon esculentum), Reis (Oryza sativa), Weizen (Triticum aestivum), Purpurwinde (Ipomoea purpurea), Raps (Brassica campestris), Sida spinosa L., Fuchsschwanzgras (Setaria faberii), Hafer (Avena sativa), flaumige Trespe (Bromus tectorum) und Sesbania exaltata.

Bei dieser erweiterten Prüfung der erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen wird die Verbindung aus Beispiel I mit dem Vergleichsstandard A, die Verbindung aus Beispiel II mit dem Vergleichsstandard B und die Verbindung aus Beispiel III mit dem Vergleichsstandard C verglichen. Die Vergleichsstandards sind bekannte Verbindungen, die sich von den zu vergleichenden erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen nur dadurch unterscheiden, dass sie keinen 4-Substituenten aufweisen. Die in Tabelle II zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass die 4-substituierten Dioxane der Formel I weit aktiver sind als die entsprechenden 4-unsubstituierten bekannten Verbindungen. Ferner besitzt das bekannte Dioxan (Vergleichsstandard D), das einen 5-Methylsubstituenten anstelle des 4-Methylsubstituenten der erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen aufweist, geringere herbizide Wirkung gegenüber Mais, Hafergras, Fingergras, Hühnerhirse, Fuchsschwanzgras, Hafer, Gerste und Reis als die erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen. Die Verbindungen der Formel I sind gegenüber Weizen weniger toxisch als das bekannte Dioxan, während sie gegenüber Kopfsalat, Tomaten und Erdnusspflanzen nicht toxisch und gegenüber Sojabohnen, Baumwolle und Zuckerrüben, jeweils bei Aufwandmengen von 4,48 kg/ha oder weniger, praktisch nicht toxisch sind.

Die Ergebnisse von Vorauflauftests mit weiteren erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen sind in Tabelle III zusammengestellt. Hierbei ist insbesondere ein Vergleich der Ergebnisse mit den Verbindungen aus Beispiel XXXVI und Vergleichsbeispiel XXXVII von Interesse. Keine dieser Verbindungen enthält einen 2-Substituenten, jedoch ist die Verbindung aus Beispiel XXXVI mit einem cis-4-Methylsubstituenten gegenüber den drei Gräsern äusserst aktiv, während die Verbindung aus Vergleichsbeispiel XXXVII mit einem 5-Methylsubstituenten bei 8,96 kg/ha deutlich weniger aktiv ist.

Für die Nachauflauftests werden die mit Sämlingen bepflanzten Tröge in einem Gewächshaus gehalten, bis sich die ersten dreiteiligen Blätter der Bohnenpflanzen entfaltet haben. Die Pflanzen werden dann wie bei den Vorauflauftests mit einer wässrigen Acetonlösung der Testverbindungen besprüht. Hierauf bringt man die Pflanzen in das Gewächshaus zurück und hält sie 10 bis 14 Tage bei unterbrochener hochintensiver Lichtbestrahlung. Hierauf bestimmt man die herbizide Wirksamkeit der Verbindungen. In Tabelle IV sind die bei der Nachauflaufanwendung der erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen erzielten Ergebnisse wiedergegeben.

Die aktiven 1,3-Dioxane der Formel I können in verschiedenen Formulierungen als Herbizide verwendet werden, z.B. zusammen mit Agrikultur-Hilfsmitteln und Agrikultur-Trägerstoffen in Form von herbiziden Mitteln. Diese Mittel enthalten etwa 0,01 bis 95 Gewichtsprozent des aktiven 1,3--Dioxans zusammen mit etwa 4 bis 98,5 Gewichtsprozent eines üblichen Trägerstoffs und etwa 1 bis 15 Gewichtsprozent eines Netzmittels. Bekanntlich können die Formulierung und die Anwendungsart die Aktivität eines bestimmten Materials beeinflussen. Die erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen können je nach der gewünschten Anwendungsart z.B. als Emulsionskonzentrate, Granulate mit relativ grosser Teilchengrösse, Spritzpulver, Lösungen oder andere übliche Formen formuliert werden.

Emulsionskonzentrate sind in Wasser oder anderen Dispergiermitteln dispergierbare homogene Flüssigkeiten oder Pasten, die entweder vollständig aus einer erfindungsgemäss verwendeten Verbindung und einem flüssigen oder festen Emulgator bestehen können oder zusätzlich einen üblichen flüssigen Trägerstoff enthalten können, z.B. Xylol, schwere aromatische Naphthaschnitte, Isophoron oder andere nichtflüchtige organische Lösungsmittel. Ein spezielles Emulsionskonzentrat («4EC») mit 0,479 kg Wirkstoff/Liter Konzentrat enthält z.B. 53,01 Teile r-2-Äthyl-c-4-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan, 6,0 Teile eines Gemischs aus Alkylnaphthalinsulfonaten und Polyoxyäthylenäthern als Emulgatoren, 1,0 Teil eines epoxydierten Sojaöls als Stabilisator und 39,99 Teile eines Petroleumdestillats mit hohem Flammpunkt als Lösungsmittel.

Körnige Formulierungen eignen sich insbesondere zur Flächenbehandlung und zum Durchdringen von dichten Blattschirmen. Es sind verschiedene körnige Formulierungen anwendbar. Bei getränkten Granulaten wird der Wirkstoff normalerweise als Lösung in einem Lösungsmittel auf Grobteilchen eines absorbierenden Trägerstoffs aufgebracht, z.B. Attapulgit oder Kaolintone, Maiskleie oder expandierten Glimmer. Oberflächenbeschichtete Granulate können durch Aufsprühen des geschmolzenen Wirkstoffs auf die Oberfläche eines im allgemeinen nicht absorbierenden Teilchens oder durch Aufsprühen einer Lösung des Wirkstoffs in einem Lösungsmittel hergestellt werden. Als Kernmaterial eignen sich wasserlösliche Substanzen, z.B. Düngemittel, oder unlösliche Substanzen, wie Sand, Marmorsplitter oder grobteiliger Talk. Besonders bevorzugt sind Granulate, bei denen ein Spritzpulver als Oberflächenüberzug auf Sand oder ein anderes unlösliches Teilchen aufgebracht ist, so dass das Spritzpulver bei Kontakt mit Feuchtigkeit dispergiert werden kann. Granulate können durch Verdichten von Stäuben und Pulvern mit Presswalzen, durch Strangpressen oder mit Hilfe einer Granulierscheibe hergestellt werden. Körnige Formulierungen können einen breiten Konzentrationsbereich aufweisen; z.B. 0,5 bis zu 95% des Wirkstoffs.

Spritzpulver, die sich sowohl zur Vorauflauf- als auch zur Nachauflaufanwendung eignen, sind feinteilige Pulver, die sich in Wasser oder anderen Dispergiermitteln leicht dispergieren. Der Boden oder das unerwünschte Pflanzenwachstum werden mit dem Spritzpulver entweder in Form von feinteiligem trockenem Material oder als Emulsion in Wasser oder einer anderen Flüssigkeit behandelt. Typische Trägerstoffe für Spritzpulver sind z.B. Fuller-Erde, Kaolintone, Siliciumdioxid und andere stark absorbierende, mit anorganischen Verdünnungsmitteln leicht benetzbare Materialien. Die Spritzpulver enthalten üblicherweise etwa 5 bis 80% des Wirkstoffs, je nach der Absorbierbarkeit des Wirkstoffs und der Absorptionsfähigkeit des Trägerstoffs. Ferner enthalten sie gewöhnlich eine geringe Menge eines Netzmittels, Dispergiermittels oder Emulgators, um die Dispersion zu erleichtern. Übliche grenzflächenaktive Mittel dieser Art sind z.B. Alkyl- und Alkylarylsulfonate und -sulfate sowie deren Natriumsalze, Polyäthylenoxide, sulfonierte Öle, Fettsäureester von mehrwertigen Alkoholen und andere handelsübliche grenzflächenaktive Mittel. Das gegebenenfalls verwendete grenzflächenaktive Mittel macht etwa 1 bis 15 Gewichtsprozent des herbiziden Mittels aus.

Die Formulierungen können entweder ohne weitere Verdünnung oder als verdünnte Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen in Wasser oder anderen geeigneten Verdünnungsmitteln angewandt werden. Die Mittel können auf den zu behandelnden Flächen durch Besprühen der unerwünschten Vegetation oder der Bodenoberfläche, falls sie flüssig sind, oder durch Verteilen mit mechanischen Vorrichtungen, falls sie fest sind, angewandt werden. Das auf die Bodenoberfläche aufgebrachte Material kann entweder unverändert bleiben oder durch Bodenbearbeitung mit der oberen Erdschicht vermischt werden, um jeweils optimale Ergebnisse zu erzielen.

Die Herbizide der Formel I können gegebenenfalls zusammen mit Insektiziden, Fungiziden, Nematiziden, Pflanzenwuchsreglern, Düngemitteln und anderen Agrikulturchemikalien formuliert und/oder angewandt werden. Bei Verwendung der erfindungsgemäss verwendeten Herbizide entweder allein oder zusammen mit anderen Agrikulturchemikalien wird in der Regel eine für die herbizide Wirkung ausreichende Menge und Konzentration des 1,3-Dioxans eingesetzt. Diese wirksame Menge ist zwar variabel, im allgemeinen ergeben jedoch 0,1 bis 9 kg/ha, z.B. 0,28 bis 4,48 kg/ha, bei gleichmässiger Anwendung eine ausreichende Wirkung.

TABELLE I

Vorauflauf-Herbizidwirkung von 4-substituierten 1,3-Dioxanen

Verbindung aus Beispiel	Pflanzenart	Absterberate (%) bei folgenden Anwendungsmengen (kg/Hektar) 0,28	0,56	1,12	2,24	4,48	8,96
I	Limabohnen	—	0	0	10	60*	80*
	Mais	—	100	100	100	100	100
	Hafergras	—	100	95*	100	100	100
	Kopfsalat	—	0	0	0	0	0
	Senf	—	0	0	0	0*	0*
	Fingergras	—	100	100	100	100	100
	Cypergras	—	0	0	0	75*	75*
II	Limabohnen	—	0	0	0	40*	90*
	Mais	—	100	100	100	100	100
	Hafergras	—	40	95*	95*	100	100
	Kopfsalat	—	0	0	0	0	0
	Senf	—	0	0	0	10*	0
	Fingergras	—	100	100	100	100	100
	Cypergras	—	75	25	50	75*	100
III	Limabohnen	—	0	0	0	10	90*
	Mais	—	100	100	100	100	100
	Hafergras	—	10	90*	95*	100	100
	Kopfsalat	—	0	0	0	0	0
	Senf	—	0	0	0	0	10*
	Fingergras	—	100	100	100	100	100
	Cypergras	—	0	0	40	80*	100
IV	Limabohnen	0	0	0	0	0*	0*
	Mais	70*	100	100	100	100	100
	Hafergras	20	40	80*	100	100	100
	Kopfsalat	0	—	0	0	0	0
	Senf	0	0	0	0	60*	100
	Fingergras	100	100	100	100	100	100
	Cypergras	—	—	—	—	—	—
XIII	Limabohnen	—	—	—	—	—	0
	Mais	—	—	—	—	—	0
	Hafergras	—	—	—	—	—	0
	Kopfsalat	—	—	—	—	—	0
	Senf	—	—	—	—	—	0
	Fingergras	—	—	—	—	—	0
XV	Limabohnen	—	0	0	0	0	0
	Mais	—	0	0	0	0	30
	Hafergras	—	0	0	0	0	0
	Kopfsalat	—	0	0	0	0	0
	Senf	—	0	0	0	0	0
	Fingergras	—	0	0	0	0	0
	Cypergras	—	0	0	0	0	0
Standard zum Vergleich **	Limabohnen	—	0	0	0	—	—
	Mais	—	0	70*	70*	—	—
	Hafergras	—	0	0	40	—	—
	Kopfsalat	—	0	0	0	—	—
	Senf	—	0	0	0	—	—
	Fingergras	—	0	100	—	—	—
	Cypergras	—	0	0	25	—	—

* nicht abgestorbene Pflanzen sind stark geschädigt und werden sich vermutlich nicht erholen.
** r-2-Äthyl-5-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan.

TABELLE II

Erweiterte Prüfung der Vorauflauf-Herbizidwirkung von 4-substituierten 1,3-Dioxanen

Verbindung aus Beispiel	Pflanzenart	Absterberate (%) bei folgenden Anwendungsmengen (kg/Hektar) 0,28	0,56	1,12	2,24	4,48
I	Limabohnen	0	0	0	0	0*
	Mais	0	100	100	100	100
	Hafergras	0	0	20	50	100
	Kopfsalat	0	0	0	0	0
	Senf	0	0	0	0	0*
	Fingergras	90*	100	100	100	100
	Sojabohnen	0	0	0	0	0
	Baumwolle	0	0	0	0	0
	Purpurwinde	0	0	0	0	0
	Sesbania exaltata	0	0	0	0	0*
	Hühnerhirse	20	70*	70*	100	100
	Fuchsschwanzgras	30	70*	100	100	100
	Flaumige Trespe	0	0	20	40	80*
	Gänsekresse	0	0	0	0	0
	Sida spinosa L.	0	0	0	0	0
	Weizen	0	0	0	0	20
	Mohrenhirse	0	20	70	100	100
	Hafer	10	50	80*	80*	100
	Gerste	60*	100	100	100	100
	Zuckerrübe	0	0	0	0	0*
	Tomaten	0	0	0	0	0
	Reis	80*	100	100	100	100
	Saflor	0	0	0	0*	50*
	Erdnuss	0	0	0	0	0
	Raps	0	0	0	0	0
Vergleichs-Standard A	Limabohnen	0	0	0	0	0
	Mais	0	0	30	100	100
	Hafergras	0	0	20	40	60
	Kopfsalat	0	0	0	0	0
	Senf	0	0	0	0	0
	Fingergras	0	20	50	100	100
	Sojabohnen	0	0	0	0	0
	Baumwolle	0	0	0	0	0
	Purpurwinde	0	0	0	0	0
	Sesbania exaltata	0	0	0	0	0
	Hühnerhirse	0	10	30	100	100
	Fuchsschwanzgras	0	30	50	70	100
	Flaumige Trespe	0	0	0	40	100
	Gänsekresse	0	0	0	0	0
	Sida spinosa L.	0	0	0	0	0
	Weizen	0	0	0	0	0
	Mohrenhirse	0	0	0	100	100
	Hafer	0	0	20	70*	100
	Gerste	0	20	80*	100	100
	Zuckerrübe	0	0	0	0	0
	Tomaten	0	0	0	0	0
	Reis	0	0	50	100	100
	Saflor	0	0	0	0	0
	Erdnuss	0	0	0	0	0
	Raps	0	0	0	0	0
II	Limabohnen	0	0	0	0	0*
	Mais	30	100	100	100	100
	Hafergras	0	40	70*	100	100
	Kopfsalat	0	0	0	0	0
	Senf	0	0	0	0	50*
	Fingergras	70*	100	100	100	100
	Sojabohnen	0	0	0	0	0*

TABELLE II (Fortstezung)

Verbindung aus Beispiel	Pflanzenart	Absterberate (%) bei folgenden Anwendungsmengen (kg/Hektar) 0,28	0,56	1,12	2,24	4,48
	Baumwolle	0	0	0	0	0*
	Purpurwinde	0	0	0	0	0
	Sesbania exaltata	0	0	0	0	0*
	Hühnerhirse	30	50	100	100	100
	Fuchsschwanzgras	20	30	50*	100	100
	Flaumige Trespe	0	0	0	50	70*
	Gänsekresse	0	0	0	0	0*
	Sida spinosa L.	0	0	0	0	0*
	Weizen	0	0	0	0	30
	Mohrenhirse	0	40	70*	90*	100
	Hafer	50	70	80*	100	100
	Gerste	50*	100	100	100	100
	Zuckerrübe	0	0	0	0	0
	Tomaten	0	0	0	0	0
	Reis	80*	100	100	100	100
	Saflor	0	0	0	0	40
	Erdnuss	0	0	0	0	0
	Raps	0	0	0	0	0*
Vergleichs-Standard B	Limabohnen	0	0	0	0	0
	Mais	0	0	70	30	100
	Hafergras	0	0	0	0	40
	Kopfsalat	0	0	0	0	0
	Senf	0	0	0	0	0
	Fingergras	50	50	70	70*	100
	Sojabohnen	0	0	0	0	0
	Baumwolle	0	0	0	0	0
	Purpurwinde	0	0	0	0	0
	Sesbania exaltata	0	0	0	0	0
	Hühnerhirse	0	0	30	70	70*
	Fuchsschwanzgras	0	50	30	50	60*
	Flaumige Trespe	0	0	0	30	70
	Gänsekresse	0	0	0	0	0
	Sida spinosa L	0	0	0	0	0
	Weizen	0	0	0	0	20
	Mohrenhirse	0	0	0	0	30
	Hafer	0	0	0	40	70
	Gerste	0	30	50	80*	100
	Zuckerrübe	0	0	0	0	0
	Tomaten	0	0	0	0	0
	Reis	0	0	30	50	100
	Saflor	0	0	0	0	0
	Erdnuss	0	0	0	0	0
	Raps	0	0	0	0	0
III	Limabohnen	0	0	0	0	0
	Mais	0	100	100	100	100
	Hafergras	10	30	30	70	100
	Kopfsalat	0	0	0	0	0
	Senf	0	0	0	0	0*
	Fingergras	100	100	100	100	100
	Sojabohnen	0	0	0	0	0*
	Baumwolle	0	0	0	0	0
	Purpurwinde	0	0	0	0	0
	Sesbania exaltata	0	0	0	0	0
	Hühnerhirse	20	90*	100	100	100
	Fuchsschwanzgras	50	90*	100	100	100
	Flaumige Trespe	0	0	20	30	80*
	Gänsekresse	0	0	0	0	0
	Sida spinosa L.	0	0	0	0	0*
	Weizen	0	0	0	0	20

TABELLE II (Fortstezung)

Verbindung aus Beispiel	Pflanzenart	Absterberate (%) bei folgenden Anwendungsmengen (kg/Hektar) 0,28	0,56	1,12	2,24	4,48
	Mohrenhirse	0	0	0	0	20
	Hafer	30	50	70*	80*	100
	Gerste	30	50	100	100	100
	Zuckerrübe	0	0	0	0	0
	Tomaten	0	0	0	0	0
	Reis	50	100	100	100	100
	Saflor	0	0	0	0	50
	Erdnuss	0	0	0	0	0
	Raps	0	0	0	0	0*
Vergleichs-	Limabohnen	0	0	0	0	0
Standard C	Mais	0	0	0	30	100
	Hafergras	0	0	0	0	20
	Kopfsalat	0	0	0	0	0
	Senf	0	0	0	0	0
	Fingergras	50	50	80*	100	100
	Sojabohnen	0	0	0	0	0
	Baumwolle	0	0	0	0	0
	Purpurwinde	0	0	0	0	0
	Sesbania exaltata	0	0	0	0	0
	Hühnerhirse	0	0	20	70	90*
	Fuchsschwanzgras	0	70	100	70	100
	Flaumige Trespe	0	0	0	0	20
	Gänsekresse	0	0	0	0	0
	Sida spinosa L.	0	0	0	0	0
	Weizen	0	0	0	0	0
	Mohrenhirse	0	0	0	20	60
	Hafer	0	0	0	30	60
	Gerste	0	0	0	50	100
	Zuckerrübe	0	0	0	0	0
	Tomaten	0	0	0	0	0
	Reis	0	0	50	50	80
	Saflor	0	0	0	0	0
	Erdnuss	0	0	0	0	0
	Raps	0	0	0	0	0
Vergleichs-	Limabohnen	0	0	0	0	0
Standard D	Mais	0	0	0	30	100
	Hafergras	0	0	0	20	60
	Kopfsalat	0	0	0	0	0
	Senf	0	0	0	0	0*
	Fingergras	0	0	60	100	100
	Sojabohnen	0	0	0	0	0
	Baumwolle	0	0	0	0	0
	Purpurwinde	0	0	0	0	0
	Sesbania exaltata	0	0	0	0	0
	Hühnerhirse	0	30	40	70*	100
	Fuchsschwanzgras	0	0	0	60	70
	Flaumige Trespe	0	0	0	20	80
	Gänsekresse	0	0	0	0	0
	Sida spinosa L.	0	0	0	0	0
	Weizen	0	0	0	20	60
	Mohrenhirse	0	0	0	20	70*
	Hafer	0	0	20	70	100
	Gerste	0	50*	70*	100	100
	Zuckerrübe	0	0	0	0	—
	Tomaten	0	0	0	0	0
	Reis	0	30	50	100	100
	Saflor	0	0	0	0	0*
	Erdnuss	0	0	0	0	0
	Raps	0	0	0	0	0*

TABELLE II (Fortsetzung)

Vergleichsstandards:
A. cis-2-Äthyl-5-(2-fluorbenzyloxy)-1,3-dioxan.
B. cis-2-Äthyl-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan.
C. cis-2-Äthyl-5-(2-chlorbenzyloxy)-1,3-dioxan.
D. r-2-Äthyl-5-methyl-c-5-(2-methylbenzyloxy)-1,3-dioxan.

* Nicht abgestorbene Pflanzen sind stark geschädigt und werden sich vermutlich nicht erholen.

TABELLE III

Vorauflauf-Herbizidwirkung von 4-substituierten 1,3-Dioxanen
Absterberate (%) bei 8,96 kg/Hektar

Verbindung aus Beispiel	Lima-bohnen	Mais	Hafer-gras	Kopfsa-lat	Senf	Finger-gras	Cyper-gras
V	0	100	100	0	0	100	0
VI	0	100	100	0	0	100	100
VII	0	100	80*	0	0	0	100
VIII	0	100	0	0	0	100	75*
IX**	0	100	70	0	0	100	0
X**	0	100	100	0	0	100	75
XI**	0	100	90*	0	0	100	100
XII**	0	100	80	0	0	100	0
XVI	20	100	70	0	0	100	50
XVII	60*	100	95*	0	0	100	100
XVIII	60	100	80*	0	0*	100	100
XIX	0	100	50	100	0	100	50
XX	100	100	100	0	0	100	0
XXI	100	100	100	0	0	100	75
XXII	60*	100	100	0	0	100	75
XXIII	100	100	100	0	0	100	75
XXIV	100	100	100	0	0	100	50
XXV	0*	100	100	0	0	100	100
XXVI	100	100	100	0	0	100	100
XXVII	100	100	100	0	0	100	100
XXVIII	100	100	100	0	0	100	50
XXIX	60*	100	100	0	—	100	0
XXX	0	100	100	0	0	100	0
XXXI	0	100	100	0	0	100	0
XXXII	0	100	90	0	0	100	0
XXXIII	0	100	95	0	0	100	0
XXXIV-A	0	100	100	0	0*	100	0
XXXIV-B	0	0	0	0	0	0*	—
XXXV	40*	100	100	0	0	100	0
XXXVI	40*	100	100	0	0	100	100
XXXVII	0	60	0	0	0	100	0
XXXVIII	0	100	95	0	0	100	75

TABELLE III (Fortstezung)

Verbindung aus Beispiel	Lima-bohnen	Mais	Hafer-gras	Kopfsa-lat	Senf	Finger-gras	Cyper-gras
XXXIX	0	100	95*	0	0	100	0
XL	0	100	100	0	0	100	0
XLI	20	100	95	0	0	100	75
XLII	0	100	30	0	0	80*	0
XLIV	0	0	0	0	0	0	—
XLV	0	0	0	0	0	0	—
XLVI	0	0	0	—	0	0	—
XLVII	0	0	0	0	0	0	0
XLVIII	80*	100	40	0	0	100	100
XLIX	60*	100	80	0	0	100	100
L	0	100	95	0	0	100	100
LI	40*	100	50	0	0	100	100
LII	0	0	0	0	0	0	25
LIII	0	0	0	0	0	40	0
LIV	0	0	0	0	0	95*	0
LV	0	0	0	0	0	0	0
LVI	20	100	100	0	0	100	0
LVII	0	100	100	0	0	100	0
LVIII	100	100	100	0	0*	100	100
LIX	0	100	10	0	0	100	0
LX	0	100	20	0	0	100	0
LXI	0	100	90*	0	0	100	100
LXII	0	100	70	0	0	100	0
LXIII	0	100	95*	0	0	100	0
LXIV	100	100	100	0	100	100	0
LXV	0	100	95*	0	0	100	0
LXVI	0	0	0	0	0	90	0
LXVII	0	0	0	0	0	0	0
LXVIII	0	0	0	0	0	10	0
LXIX	0	0	0	0	0	80*	0
LXX	0	0	0	0	0	80*	0
LXXI	60*	100	100	0	70	100	0
LXXII	0	100	100	0	0	100	0
LXXIII	100	100	100	0	0	100	0
LXXIV	60*	100	100	20	0*	100	75*
LXXV	0	100	100	0	0	100	100
LXXVI	0	100	80*	0	0	100	50
LXXVII	0	0	0	0	0	100	0
LXXVIII	0	100	100	100	0	100	50

TABELLE III (Fortstezung)

Verbindung aus Beispiel	Lima-bohnen	Mais	Hafer-gras	Kopfsa-lat	Senf	Finger-gras	Cyper-gras
LXXIX	0	100	100	100	0	100	100
LXXX	0	100	100	0	0	100	50
LXXXI	0	100	95	0	0	100	50
LXXXII	0	100	95*	0	0	100	50
LXXXIII	0	100	95*	0	0	100	100
LXXXIV	0	100	100	0	0	100	75
LXXXV	0	100	100	0	0	100	100
LXXXVI	0	100	100	0	0*	100	100
LXXXVII	0	100	90	0	0	80	0
LXXXIX	0*	100	100	0	0	100	0
XC	0	0	20	0	0	30	0
XCVII	0*	100	95*	0	0	100	50
XCVIII	40	100	100	0	0	100	50
XCIX	40*	100	95*	0	0	100	100
C	0*	100	100	0	0	100	75
CI	0	0	0	0	0	90	0
CII	0	0	0	0	0	80	50

* nicht abgestorbene Pflanzen sind stark geschädigt und werden sich vermutlich nicht erholen.
** Aufwandmenge: 4,48 kg/ha.

TABELLE IV

Nachauflauf-Herbizidwirkung von 4-substituierten 1,3-Dioxanen

Verbindung aus Beispiel	Absterberate (%) bei 8,96 kg/Hektar					
	Limabohnen	Mais	Hafergras	Kopfsalat	Senf	Fingergras
I	0	30*	0	20	0	100
II	0	70*	0	20	10	90*
III	0	0*	0	100	40*	100
IV	0	70*	40	0	0	90*
V	0	0	50	—	0	100
VI	0	0	30	—	0	60
VII	0	0	20	0	0	0
VIII	0	0	20	0	0	0
XIII	0	0	0	0	0	0
XV	0	0	0	0	0	0

* Nicht abgestorbene Pflanzen sind stark geschädigt und werden sich vermutlich nicht erholen.